Ueber einige aus der Benzilsäure und Mandelsäure entstehende Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Adolf Spiecker

aus Wülfrath.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Herr Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0199

Vorgeschichte und Ergebnisse meiner Arbeit.

Die α-Oxysäuren, welche als Additionsproducte von Ameisensäure an eine mit organischen Radicalen verbundene Carbonylgruppe aufzufassen sind, zeigen bei der Behandlung mit Schwefelsäure ein sehr verschiedenes Verhalten. v. Pechmann[1] stellte die Regel auf, dass sich die α-Oxysäuren bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure in Ameisensäure (resp. Kohlenoxyd und Wasser) und in diejenigen Ketone resp. Aldehyde spalten, aus welchen dieselben durch Addition von Blausäure hervorgegangen sind:

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!CO + HCOOH = CO + H_2O.$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO + HCOOH = CO + H_2O.$$

Erlenmeyer sen.[2] hatte schon früher beobachtet, dass Aethylidenmilchsäure beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 130° in Ameisensäure und Aethylaldehyd zerfällt. v. Pechmann[3] stellt als Beweise für seine Regel das Verhalten von

[1] Berl. Ber. **17**, 936 u. 2542 (1884).
[2] Zeitschrift für Chemie 1868, 343.
[3] Berl. Ber. **17**, 2384 (1884).

Aepfelsäure und Citronensäure hin. Aepfelsäure spaltet sich nämlich unter dem Einflusse von conc. Schwefelsäure in Ameisensäure und den Halbaldehyd der Malonsäure, von dem bei den Versuchsbedingungen zwei Moleküle unter Verlust von einem Molekül Wasser Cumalinsäure bilden. Citronensäure zerfällt unter dem Einflusse von conc. Schwefelsäure glatt in Kohlenoxyd, Wasser und Acetondicarbonsäure.

Lange Zeit hat man sich mit den gewonnenen Resultaten zufrieden gegeben. Erst vor wenigen Jahren ist versucht worden, ob sich die v. Pechmann'sche Regel auch bei anderen Säuren bestätigt finde. Es sind hierbei mehrfache Ausnahmen von dieser Regel festgestellt worden. — So fand z. B. Ilse[1], dass Trichlormilchsäure beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Kohlenoxydentwickelung glatt in Chloralid übergeht, eine Reaction, bei welcher aus 10 g Trichlormilchsäure 576 cbc Kohlenoxyd statt nach v. Pechmann's Regel 1152 cbc Kohlenoxyd entwickelt werden. Den Verlauf der Reaction drückt Ilse in folgenden Gleichungen aus:

$$2\,CCl_3CHOHCOOH = 2\,H_2O + CCl_3CH\!<\!\begin{matrix}O-CO\\CO-O\end{matrix}\!>\!CHCCl_3$$

$$CCl_3CH\!<\!\begin{matrix}O-CO\\CO-O\end{matrix}\!>\!CH\,CCl_3 =$$

$$CO + \begin{matrix}CCl_3\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}O\\CO-O\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CCl_3\\H\end{matrix}.$$

Ilse hat dann Mandelsäure mit conc. Schwefelsäure behandelt und so die Dimandelsäure erhalten, eine zweibasische Säure, welche aus zwei Molekülen Mandelsäure durch Abspaltung von einem Molekül Wasser und zwar aus den alkoholischen Hydroxylgruppen entstanden ist:

$$2\,C_6H_5CHOHCOOH = H_2O + \begin{matrix}C_6H_5CHCOOH\\>O\\C_6H_5CHCOOH.\end{matrix}$$

[1] Inaug.-Dissert., Rostock 1893.

Ich hatte die Aufgabe, festzustellen, ob auch beim Erhitzen der Mandelsäure für sich durch Wasserabspaltung Dimandelsäure entstünde. Es ist mir gelungen nachzuweisen, dass beim Erhitzen der Mandelsäure im Kohlendioxydstrome keine Dimandelsäure entsteht, sondern ein glycolidähnliches esterartiges Anhydrid, welches mit Leichtigkeit durch Kochen mit Natronlauge in Mandelsäure verseift werden kann.

Die Mandelsäure verhält sich bei dieser Reaction genau so wie die Milchsäure, welche, wie Wislicenus[1] angiebt, theils durch längeres Stehen in trockener Luft, theils beim Erhitzen im trocknen Luftstrome esterartige Anhydride liefert. Doch Trichlormilchsäure und Mandelsäure sind nicht die einzigen α-Oxysäuren, welche in Bezug auf v. Pechmann's Regel in den Kreis der Betrachtung gezogen worden sind.

Laurent[2] hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass sich Benzilsäure in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe löst. Im Bonner chemischen Institut sind nun verschiedene Arbeiten auf Veranlassung von Herrn Professor Klinger über die Substanzen ausgeführt worden, welche bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Benzilsäure entstehen.

Es sei mir vergönnt, auf diese Arbeiten in Kürze zurückzukommen, damit es einleuchtet, inwieweit meine Arbeit dazu hat dienen dürfen, ein Licht in das Dunkel der so ganz neuen Art von Verbindungen zu werfen.

Der Erste, welcher die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Benzilsäure genauer untersucht hat, war Standke[3]. Nach ihm entsteht dabei, wenn die Benzilsäure in der Wärme mit der Schwefelsäure behandelt wird, fast nur in Wasser lösliche Sulfosäure. Wird dagegen

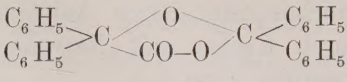
---

[1] Ann. **133,** 257 (1865), **164,** 181 (1872), **167,** 318 (1873).

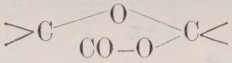
[2] Ann. de Chim. **59,** 404.

[3] Inaug.-Dissert., Erlangen 1889.

beim Eintragen der Benzilsäure in conc. Schwefelsäure die Mischung immer so gekühlt, dass ihre Temperatur nicht über $+5^0$ C. steigt, so entsteht im wesentlichen eine Verbindung, $C_{27}H_{20}O_3$, welche nach Standke höchst wahrscheinlich folgende Constitutionsformel besitzt:



Sie wäre demnach als Benzilsäurediphenylmethylenester aufzufassen und würde sich insofern dem Chloralid an die Seite stellen, als sie wie dieses die Atomgruppe:



besitzt. Bewiesen war diese Formel von Standke keineswegs; er hat nur festgestellt, dass die fragliche Verbindung, vorsichtig mit Kupferoxyd erhitzt, Benzophenon und bei der Destillation mit Natronkalk einen bei 205^0 schmelzenden Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ liefert. Daneben erhielt Standke eine bei 256^0 schmelzende, schön krystallisirende Verbindung, für die er jedoch eine Formel mit Bestimmtheit nicht aufstellt, ebensowenig wie für eine bei 232^0 schmelzende Säure, die er daraus durch alkoholisches Kali erhalten hat.

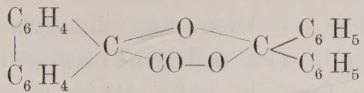
Die Arbeit von Standke wurde durch Matz[1] wieder aufgegriffen und weiter geführt. Matz gelangte zu einem sehr wichtigen, wesentlichen, neuen Ergebnisse. Nach ihm entstehen aus Benzilsäure unter dem Einflusse von conc. kalter Schwefelsäure neben einer nicht näher untersuchten Sulfosäure drei Körper:

1) Der schon von Standke erwähnte bei 256^0 schmelzende, für den die Zusammensetzung $C_{27}H_{18}O_3$ ermittelt wurde.

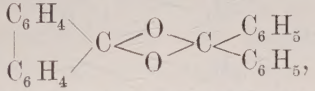
---

[1] Inaug.-Dissert., Leipzig 1891.

2) Diphenylenglycolsäurediphenylmethylenester



der wesentliche Bestandtheil der von Standke untersuchten Substanz. Matz konnte aus ihm durch Reduction Diphenylenessigsäure und Diphenylmethan erhalten, wodurch die Constitution recht wahrscheinlich gemacht war. Durch Oxydation erhielt Matz daraus einen eigenthümlichen Doppeläther:

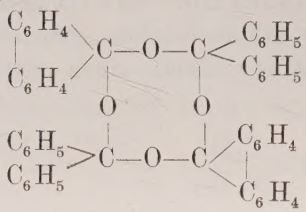


der sich bei kräftiger Reduction glatt auf in Diphenylen- und Diphenylmethan spaltete.

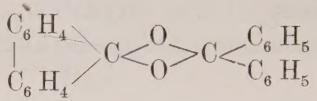
Der Diphenylenglycolsäurediphenylmethylenester verhält sich ähnlich wie ein γ-Lacton; der Aether-Sauerstoff spielt in ihm die Rolle von Kohlenstoff. Er geht durch Einwirkung von Basen in Salze über; durch Säuren wird aus diesen Salzen nicht die ursprüngliche Substanz, sondern eine Oxysäure abgeschieden, die in Lösungsmitteln sehr schnell wieder in das Lacton oder vielmehr Lactid, wie aus sogleich zu erörternden Umständen angenommen werden muss, übergeht. Besonders ausgezeichnet und für die Reinigung der Substanz von grösster Wichtigkeit erwies sich das Kaliumsalz. Bei der Oxydation dieses Salzes entsteht derselbe Doppeläther, wie bei der Oxydation des Lactids selbst; wird es mit Alkohol auf höhere Temperatur erhitzt, so geht es unter Abspaltung von Kaliumcarbonat in eine Verbindung $[C_{17}H_{13}O]n$ über, deren Constitution Matz noch nicht aufgeklärt hat.

3) Als drittes Product aus Benzilsäure und conc. Schwefelsäure endlich gewann Matz eine Säure, die er allerdings in reinem Zustande nicht gewinnen konnte, die aber bei der Oxydation einen Körper von der Zusammen-

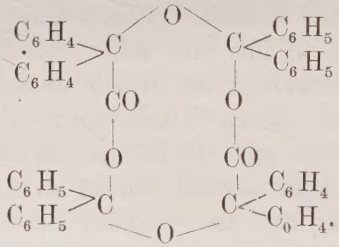
setzung und bis auf den Schmelzpunkt (175°) von ähnlichen Eigenschaften lieferte, wie sie der oben erwähnte Doppeläther zeigt. Auch aus ihm entstand bei der Reduction nur Fluoren und Diphenylmethan. Zur Erklärung dieser Isomerie nahm Matz an, dass die eine, die höher schmelzende Verbindung, das doppelte Molekulargewicht von dem der anderen habe:



und



Aus diesem Grunde gab er auch der Muttersubstanz derselben nicht die Formel eines Lactons, sondern eines Lactids:



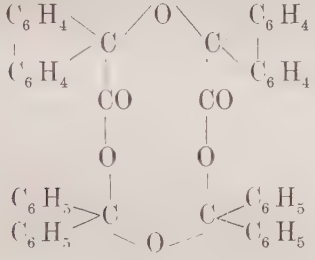
Auch die unter 3 erwähnte Säure lieferte bei der Reduction Diphenylenessigsäure und Diphenylmethan.

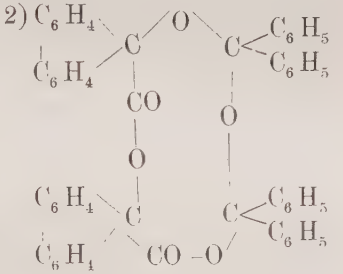
Wir stehen hier nach dem Gesagten einem ziemlichen Gewirre ähnlich zusammengesetzter Körper gegenüber. Meine Arbeit sollte dazu beitragen, weitere Klarheit in diese Verhältnisse zu bringen. Naturgemäss musste ich die ganze Arbeit von Matz wiederholen, und zwar nicht blos einmal, sondern, um die nöthigen Mengen von Ausgangsmaterial zu beschaffen, recht oft, und, um ganz festen Boden zu haben, nicht nur den präparativen, sondern auch den analytischen Theil.

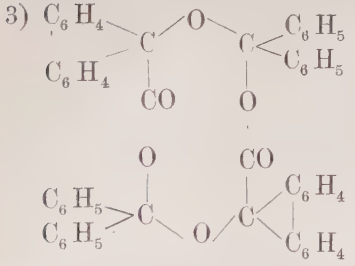
Ich freue mich feststellen zu können, dass ich seine Resultate durchaus bestätigt gefunden habe. Eigenschaften und Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen entsprachen stets seinen Angaben; auch die Wege, die er zu ihrer Darstellung empfiehlt, haben sich mir als sehr gangbare und zuverlässige erwiesen.

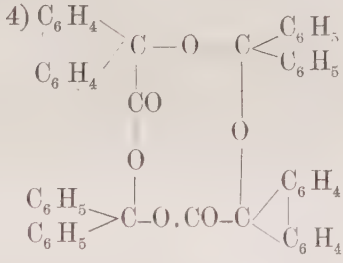
Aus meinen Untersuchungen hat sich nun das Folgende ergeben:

Das bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Benzilsäure als Hauptproduct entstehende Lactid hat in der That die doppelte Molekulargrösse, welche schon Matz dafür angenommen hat. Es kommt ihm deshalb eine der vier nachstehenden Formeln zu:

1) 

2) 

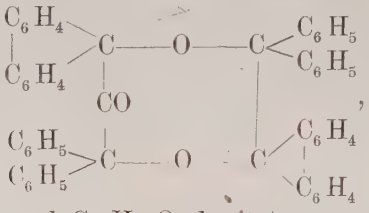
3) 

4) 

Eine Wahl zwischen denselben lässt sich bei dem bisher vorhandenen Untersuchungsmaterial nicht treffen.

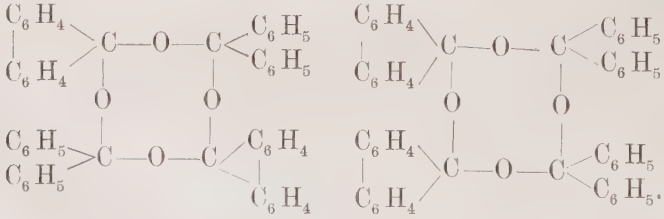
Das zu dieser Substanz gehörige Kaliumsalz hat Matz durch Erhitzen mit Alkohol im Rohr in eine Substanz von der Formel $[C_{17}H_{13}O]n$ unter Abspaltung von kohlensaurem Kalium übergeführt. Ich habe daraus durch Oxydation einen später zu besprechenden Diäther und

durch Reduction einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$, Schmelzpunkt 202°, gewonnen, so dass ich glaube, dass dem Körper folgende Constitution zukommt:



er also die Formel $C_{53}H_{36}O_3$ besitzt.

Weiter habe ich mich durch folgende Ueberlegungen leiten lassen. Matz hat zwei Verbindungen von der Formel $C_{26}H_{18}O_2$ beschrieben, die beiden Doppeläther, von denen der eine durch Oxydation des Diphenylenglycolsäurediphenylmethylenäthers, (derselbe, welchen ich durch Oxydation der oben beschriebenen Substanz $C_{53}H_{36}O_3$ erhielt), entsteht, während der andere aus der noch nicht näher untersuchten Säure $C_{27}H_{18}O_3$ sich bildet. Die Isomerie dieser Aether konnte darauf beruhen, dass sie ein verschiedenes Molekulargewicht haben, dass der eine z. B. die Formel $C_{26}H_{18}O_2$ besitzt, während dem anderen die Formel $C_{52}H_{36}O_4$ zukommt; oder sie hatten dasselbe Molekulargewicht, aber die Gruppirung der Phenylen und Phenylgruppen im Molekül war eine andere. Bei Annahme des grösseren Molekulargewichts war solch eine verschiedene Gruppirung sehr wohl denkbar, wie aus nachstehenden Formelbildern hervorgeht:



Dass die Sauerstoffatome in beiden Verbindungen die Rolle von Aethersauerstoffatomen spielen, dass es sich

hier etwa nicht um Phenole, Chinone oder Ketone handelt, habe ich dadurch nachzuweisen geglaubt, dass diese Substanzen, mit alkoholischem Ammoniak als auch mit Anilin behandelt, unverändert blieben und sich auch gegen Kalilauge beständig erwiesen. Matz hat nun gezeigt, dass beide Verbindungen bei energischer Reduction in Diphenylmethan und Fluoren zerfallen. Ich habe versucht, einen Einblick in ihre Constitution dadurch zu erhalten, dass ich sie gelinderen Reductionswirkungen aussetzte, und in der That gelang es, durch Kochen mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure aus ihnen Monoxyde zu erhalten, die beide mit einander isomer waren, sich aber im übrigen in ihren Eigenschaften ungemein ähnelten. Sie bilden beide gelbe Krystalle, sind also in dieser Beziehung auch den Dioxyden ähnlich, aus denen sie entstanden sind. Sie unterscheiden sich aber von diesen sehr leicht dadurch, dass sie sich mit conc. Schwefelsäure nicht mehr roth färben. Das Monoxyd, welches aus dem Lactid gewonnen worden ist, habe ich in zwei Modificationen erhalten, die sehr leicht in einander übergehen, und die dadurch sowie durch ihre Schmelzpunktverschiedenheiten, die sie zeigten (175° und 200,5°), und auch durch ihre Zusammensetzung an das α- und β-Benzpinacolin erinnern.

Werden diese Monoxyde nun noch weiter reducirt, aber so, dass eine Spaltung des Moleküls vermieden wird, so entstehen aus beiden Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{20}$, der aus dem Lactid herstammende Kohlenwasserstoff schmilzt bei 202°, der aus der amorphen Säure gewonnene bei 142°. Die Zusammenstetzung entspricht der eines Diphenylendiphenyläthans. Ich will noch bemerken, dass die Monoxyde bei der entsprechenden Oxydation in die zugehörigen Diäther zurückgingen und bei der durchgreifenden Reduction in Fluoren und Diphenylmethan zerfielen.

Die bis jetzt beschriebenen Reductionsversuche waren alle mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure bei verschiedenen

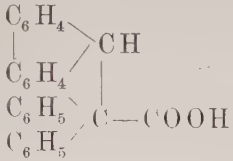
Temperaturen ausgeführt worden. Ich habe das dem Lactid entsprechende Monoxyd mit Zinkstaub und Eisessig behandelt.

Hierbei erhält man auch zum Theil denselben Kohlenwasserstoff wie durch rauchende Jodwasserstoffsäure, daneben aber noch zwei Verbindungen, deren eine ich als den dem Monoxyd entsprechenden Alkohol auffassen musste, und die durch Oxydation in das zugehörige Monoxyd zurückgeht; bei der Bildung der anderen sind wahrscheinlich mehrere Moleküle des Monoxyds zusammengetreten.

Ich glaubte nun, in dem einen Kohlenwasserstoff (Schmelzpunkt 202°) das symmetrische Diphenylendiphenyläthan vor mir zu haben, und versuchte durch Oxydation mit Bleioxyd zu dem rothen van Dorp'schen Kohlenwasserstoff, dem Tetraphenylenäthylen oder dem Tetraphenylenäthan, oder endlich zu dem Diphenylendiphenyläthylen zu gelangen. Ich habe dabei jedoch nur harzige Substanzen erhalten.

Um das Tetraphenylenäthylen überhaupt kennen zu lernen, habe ich dasselbe nach der Vorschrift von Gräbe aus Fluoren durch Oxydation mit Bleioxyd dargestellt und gefunden, dass dabei neben Tetraphenylenäthylen sich schon recht beträchtliche Mengen Tetraphenylenäthan bilden. Die Frage nach der Isomerie der oben beschriebenen Dioxyde und Monoxyde ist durch diese Versuche noch nicht gelöst, und die schwere Beschaffbarkeit des Materials hat mich gehindert, weitere Versuche auszuführen. Dagegen habe ich das von Matz und Standke bereits beschriebene, bei 256° schmelzende, schön krystallisirende Product, welches aus Benzilsäure durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure entsteht resp. die aus demselben durch Verseifen mit alkoholischem Kali entstehende Säure einer näheren Untersuchung unterworfen und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

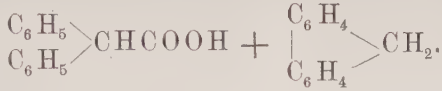
Seiner Zusammensetzung nach ist der bei 256° schmelzende Körper isomer mit dem Lactid; worauf diese Isomerie beruhen kann, wird noch später im experimentellen Theil erörtert werden. Durch alkoholisches Kali entsteht aus ihm eine Säure, die ich als Diphenylen-



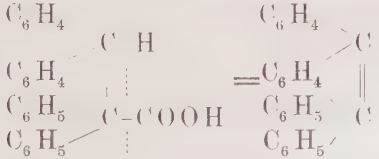
diphenylpropionsäure auffassen

möchte.

Diese Säure spaltet sich beim Erhitzen in Diphenylessigsäure und Fluoren:

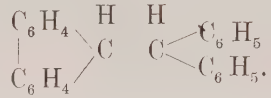


Als Nebenproducte der von Verkohlung begleiteten Reaction treten Kohlendioxyd und Diphenylmethan auf. Wird diese Säure dagegen mit Natronkalk erhitzt, entstehen auch Fluoren und Diphenylmethan, daneben aber ein Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$, welcher auch durch Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat sehr glatt erhalten wird, und den ich als Diphenylendiphenyläthylen auffassen muss. Er ist dadurch ausgezeichnet, dass seine Lösungen eine intensiv gelbe Farbe besitzen, während der feste Kohlenwasserstoff hellgelb gefärbt ist. Wir haben in ihm also das Mittelglied zwischen dem farblosen Tetraphenyläthylen und dem rothen Tetraphenylenäthylen vor uns. Seine Bildung aus der Säure wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



Durch Reduction des Kohlenwasserstoffs mit Jodwasserstoffsäure erhielt ich nun abermals einen Kohlen-

wasserstoff $C_{26}H_{20}$, der sich in seinen Eigenschaften, besonders durch seinen Schmelzpunkt (217°), von den beiden früher beschriebenen Schmelzpunkten (202° und 142°) scharf unterscheidet, besonders aber dadurch, dass er, mit Bleioxyd erhitzt, wieder in das gelbe Aethylen zurückgeht. Ich glaube deshalb, dass in ihm auch das symmetrische Diphenylendiphenyläthan vorliegt:



Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht auch, wenn man die Diphenyldiphenylenpropionsäure mit Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur behandelt. Hiernach glaube ich, dass einer der beiden anderen Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{20}$, und zwar wahrscheinlich der bei 202° schmelzende aus dem unsymmetrischen Diphenylendiphenyläthan besteht, wofür jedoch noch weitere experimentelle Beweise beigebracht werden müssen.

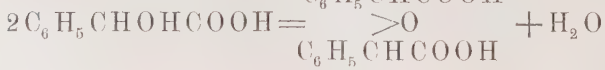
Ich gehe nun zur Besprechung des experimentellen Theiles über.

Ueber eine Anhydridbildung der Mandelsäure,

nach der Formel $4C_6H_5CHOHCOOH - 3H_2O$.

Soviel mir bekannt ist, sind bis jetzt zwei Reactionen veröffentlicht worden, bei welchen der Mandelsäure Wasser entzogen wird.

Während Ilse, wie schon oben erwähnt ist, durch Erwärmen der Mandelsäure mit concentrirter Schwefelsäure die Dimandelsäure erhalten hat, eine zweibasische Säure, bei deren Bildung zwei Moleküle Mandelsäure ein Molekül Wasser verlieren, und zwar aus den alkoholischen Hydroxylgruppen, nach der Gleichung:



ist es Biedermann[1] gelungen, durch Erhitzen der Mandelsäure mit Essigsäureanhydrid dieselbe in ein Anhydrid zu verwandeln, welches einen lackartigen Körper darstellt und allen Versuchen, es krystallisirt zu erhalten, hartnäckigen Widerstand leistete. In Folge dessen hat er auch eine Analyse dieser Substanz unterlassen. Er sieht diesen Körper als das α-Lacton der Mandelsäure an und stützt es mit dem Umstande, dass der lackartige Körper, in Aether gelöst und mit wässerigem Ammoniak geschüttelt, in ein Mandelsäureamid übergeht, für welches er den Schmelzpunkt 190° gefunden hat. Er weist in seiner Abhandlung auf ein Mandelsäureamid hin, welches einige Jahre früher Tiemann und Friedländer[2] durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Mandelsäurenitril erhielten, und welches in seinen Eigenschaften mit den von ihm gefundenen völlig übereinstimmt. Es war aber schon im Jahre 1868 von Zinin[3] ein Körper beschrieben worden, welchen dieser Forscher als das Mandelsäureamid bezeichnete mit einem Schmelzpunkt 132°. Zinin hatte diese Substanz folgendermassen erhalten: Er liess auf blausäurehaltiges Bittermandelöl starke Salzsäure einwirken und erhielt dabei einen Körper, welcher bei 194° schmilzt und den er durch Condensation von zwei Molekülen Benzaldehyd und einem Molekül Cyanwasserstoff gebildet annimmt. Er besitzt nach der Analyse die empirische Formel $C_{15}H_{13}NO_2$. Aus diesem Körper erhielt Zinin durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr eine Substanz $C_8H_9NO_2$, das Mandelsäureamid, welches bei 132° schmolz. C. Beyer[4] hat ebenfalls für das Mandelsäureamid den Schmelzpunkt 132° gefunden.

---

[1] Berl. Ber. **24,** 4063 (1891).
[2] Berl. Ber. **14,** 1967 (1881).
[3] Jahresbericht **1868,** 626.
[4] Journ. pr. Chemie **1885,** 385.

Es gab also zwei verschiedene Mandelsäureamide, das eine mit dem Schmelzpunkt 132°, das andere mit dem Schmelzpunkt 190°. Helen Abbot Michaël und Joh. Jeanprêtre[1] ist es nun gelungen, den Irrthum, welcher doch jedenfalls in der Aufstellung zwei verschiedener Mandelsäureamide beruhen musste, aufzuklären, indem sie bei der Wiederholung der Arbeit von Tiemann und Friedländer zeigten, dass der Körper, welchen dieselben durch Einwirkung von concentrirter rauchender Salzsäure auf Mandelsäurenitril erhalten hatten, nichts anderes ist, als das Zinin'sche Condensationsproduct mit dem Schmelzpunkt 194°, und dass demselben nicht die Formel $C_6H_5\overset{\diagup OH}{C}HCONH_2$, sondern $C_{15}H_{13}NO_2$ zukommt. Dabei haben Michaël und Jeanprêtre als Nebenproduct das bei 132° schmelzende Mandelsäureamid, sowie es Zinin beschrieben hatte, aus der Reactionsmasse isoliren können. Es ist ihnen sogar gelungen, das Zinin'sche Condensationsproduct vom Schmelzpunkt 194° durch Erhitzen molekularer Mengen Benzaldehyd und Mandelsäureamid darzustellen, während sie bei der Wiederholung des Biedermann'schen Versuches, d. i. Behandeln des oben beschriebenen α-Lactons in ätherischer Lösung mit wässerigem Ammoniak, nur dass bei 132° schmelzende Mandelsäureamid, nicht aber einen bei 190° schmelzenden Körper erhalten konnten. Pulvermacher[2], welcher seine Versuche mit von Biedermann selbst dargestelltem α-Lacton zur Darstellung des Mandelsäureamids ausführte, bestätigt das Resultat von Michaël und Jeanprêtre und vermuthet, dass in der Biedermann'schen Abhandlung der Schmelzpunkt 190° für das Mandelsäureamid ein Druckfehler sein müsse.

Es war nun meine Aufgabe, festzustellen, ob beim Erhitzen der Mandelsäure für sich die Ilse'sche Dimandel-

[1] Berl. Ber. **25**, 1683 (1892).
[2] Berl. Ber. **25**, 2213 (1892).

säure ensteht. Ich will hier gleich bemerken, dass der durch Erhitzen der Mandelsäure unten zu beschreibende lactidartige Körper sowie daraus das Mandelsäureanilid viel früher erhalten wurde, als Joh. Biedermann seine Abhandlung 1891 veröffentlicht hat. Als ich dann später aus dem glycolidartigen Körper das Mandelsäureamid darstellte, bekam auch ich für dasselbe den Schmelzpunkt 132°, und das bewog mich, die Originallitteratur für diesen Körper genauer zu lesen. Ich gebe im Folgenden die Resultate meiner Untersuchung an.

Mandelsäure für sich erhitzt.

74 g Mandelsäure aus der Fabrik von Kahlbaum wurden in einem Kolben im Kohlendioxydstrom im Paraffinbad 6 Stunden lang auf 140—150° erhitzt. Es geht dabei Wasser fort und der Geruch nach Benzaldehyd tritt auf. Am Zuleitungsrohr für Kohlendioxyd entstehen Kryställchen, wahrscheinlich Benzoësäure in Folge der Oxydation des gebildeten Benzaldehyds. Nach etwa 6stündigem Erhitzen war ein Gewichtsverlust von 5,6 g entstanden. Es wurde weiter erhitzt, bis die anfangs lehr leicht flüssige Masse die Kohlendioxydblasen in Folge ihrer Zähflüssigkeit nur noch träge durchliess. Dabei hört auch die Wasserabspaltung auf. Ich fand danu noch einen Gewichtsverlust von 1,2 g; im ganzen waren also 6,8 g Wasser verloren worden, was auf die 74 g 9,2 % ausmacht. Es wurden dann noch einmal 28,2 g Mandelsäure auf 140° im Kohlendioxydstrome erhitzt, bis kein Wasser mehr fortging; es war dabei ein Gewichtsverlust von 2,6 g entstanden, welches bei 28,2 g angewandter Substanz ebenfalls 9,2 % entspricht.

Wird diese Masse zwecks Wasserabspaltung weiter, d. h. auf höhere Temperatur, erhitzt, so spaltet sie sich in Kohlenoxyd und Benzaldehyd.

Es bleibt nach der Wasserabspaltung eine wasserhelle, etwas gelblich gefärbte, spröde, sehr feste Masse

zurück, welche durch kein Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden konnte. Etwas über 100° wird der Körper weich; er löst sich langsam, aber vollkommen in Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und schwer in siedendem Wasser, bei den beiden letzteren Lösungsmitteln tritt aber Rückbildung der Mandelsäure unter Wasseraufnahme ein. Ich habe das Anhydrid von etwa noch unveränderter Mandelsäure zu reinigen versucht, indem ich seine Lösung in Aether schnell mit sehr verdünnter Natronlauge durchschüttelte. Dabei löste sich sehr oft ein Theil des Anhydrids durch Vermittelung des Aethers in der verdünnten Natronlauge, schied sich aber beim freiwilligen Verdunsten des Aethers wieder aus. Dieses Anhydrid habe ich nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen im Vacuum über Chlorcalcium analysirt und habe dabei Zahlen erhalten, die genau mit den aus gereinigter, sowie aus roher Substanz übereinstimmen.

Auch hat das Anhydrid nicht, wie das Salicylid (vergl. Anschütz Annal. **273,** 73), die Eigenschaft, mit Chloroform eine krystallinische Verbindung zu bilden.

Zwecks der Analyse wurde des Anhydrid in Aether und Chloroform gelöst, diese Lösung mit verdünnter Natronlauge schnell durchschüttelt, die Lösung in Aether und Chloroform nach dem Abheben über frisch geglühter Pottasche getrocknet, filtrirt und dann Aether und Chloroform abdestillirt. Der Rückstand wurde gepulvert und bei 110° getrocknet.

Analyse 1—3 habe ich mit derart gereinigter Substanz ausgeführt, Analyse 4 mit der Substanz, welche durch Vermittelung des Aethers in Natronlauge gelöst war, und zur Analyse 5 habe ich das Rohproduct, ohne es vorher zu lösen, verwandt, sowie ich es nach dem Zertrümmern des Kolbens erhielt.

I. 0,166 g Substanz gaben verbrannt:
0,4236 g CO_2 = 0,115524 g C = 69,59 % C
0,0736 g H_2O = 0,008196 g H = 4,93 % H.

II. 0,1982 g Substanz gaben verbrannt:
0,502 g CO_2 = 0,13691 g C = 69,07 % C.
0,0872 g H_2O = 0,009711 g H = 4,89 % H.

III. 0,2398 g Substanz gaben verbrannt:
0,6002 g CO_2 = 0,163694 g C = 68,26 % C.
0,102 g H_2O = 0,01136 g H = 4,73 % H.

IV. 0,2432 g Substanz gaben verbrannt:
0,6173 g CO_2 = 0,168352 g C = 69,48 % C.
0,1041 g H_2O = 0,011591 g H = 4,76 % H.

V. 0,2638 g Substanz gaben verbrannt:
0,6724 g CO_2 = 0,183379 g C = 69,51 % C.
0,1168 g H_2O = 0,013009 g H = 4,92 % H.

Berechnet für

1) $1\,C_6H_5CHOHCOOH - 1\,H_2O = C_8H_6O_2$

C_8	= 95,76	= 71,61
H_6	= 6	= 4,48
O_2	= 31,96	= 23,89
	133,72	99,98

Verlust an Wasser = 11,84 %

2) $2\,C_6H_5CHOHCOOH - 1\,H_2O = C_{16}H_{14}O_5$

C_{16}	= 191,52	= 69,49
H_{14}	= 14,	= 5,08
O_5	= 70,05	= 25,42
	275,57	99,98.

Verlust an Wasser = 5,92 %

3) $4\,C_6H_5CHOHCOOH - 3\,H_2O = C_{32}H_{26}O_9$

C_{32}	= 383,04	= 69,30
H_{26}	= 26	= 4,70
O_9	= 143,64	= 25,98
	552,68	99,98

Verlust an Wasser = 8,8 %

4) $3\,C_6H_5CHOHCOOH - 2\,H_2O = C_{24}H_{20}O_7$

C_{24}	= 287,28	= 68,56
H_{20}	= 20	= 4,77
O_7	= 111,72	= 26,66
	419,00	99,99.

Verlust an Wasser = 7,6 %

gefunden

	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	69,59;	69,07;	68,26;	69,48;	69,51
H =	4,93;	4,89;	4,73;	4,76;	4,92.

Es ist aus den Analysen nicht klar ersichtlich, auf welche von den berechneten vier Formeln das Anhydrid seiner Zusammensetzung nach passt. Ich habe deshalb

auch den Verlust an Wasser, in Procenten ausgedrückt, bei den vier Fällen in Betracht gezogen. Es sind, wie oben erwähnt, stets 9,2 % Wasserverlust gefunden worden, was wohl am besten auf den dritten Fall passt, bei welchem auf 4 Moleküle Mandelsäure ein Verlust von 3 Molekülen Wasser angenommen wird. Es ist selbstverständlich von einer Formel für diese Substanz keine Rede.

Um festzustellen, ob bei der Anhydridbildung etwa auch die Dimandelsäure von Ilse entstanden sei, habe ich folgendermassen erfahren: Da Ilse von seiner Dimandelsäure angiebt, dass sie im Wasser unlöslich ist und durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert wird, so brauchte ich nur einen Spaltungsversuch des Anhydrids mit Natronlauge auszuführen. 1 g Anhydrid kochte ich mit 1 g Natronhydrat und 10 cbc Wasser 15 Minuten am Rückflusskühler. Es war eine klare Lösung entstanden, aus welcher sich nach dem Ansäuren keine Dimandelsäure ausschied. Ich erhielt 0,9 g reine Mandelsäure in Krystallen vom Schmelzpunkt 118°. Dimandelsäure bildet sich also nicht beim Erhitzen der Mandelsäure für sich.

Es wurden nun noch Mandelsäureamid und Mandelsäureanilid aus dem Rohproduct dargestellt.

14,5 g Rohproduct wurden mit 50 cbc Aether übergossen, als die Masse anfing dickflüssig zu werden, mit 50 cbc wässerigem concentrirtem Ammoniak vom specifischen Gewicht 0,900 = 27,7 % NH_3 versetzt und in einem verschlossenen Kölbchen unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden schieden sich schon einige Krystalle an der Trennungsschicht ab. Nach etwa zwei Tagen war alles Anhydrid umgewandelt worden. Die Krystalle wurden von der Flüssigkeit getrennt und hatten gleich den richtigen Schmelzpunkt von 132°. Aus der Aetherschicht schieden sich beim Verdunsten des Aethers reichlich Krystalle von Mandelsäureamid aus, während aus der ammoniakalischen Lösung nach dem Ansäuren reichlich Mandelsäure erhalten wurde.

Zur Darstellung des Mandelsäureanilids wurden 5 g Rohproduct mit 4 g frisch destillirtem Anilin 4—6 Stunden auf 110° im Reagensrohr erhitzt. Die Flüssigkeit erstarrt vollständig theils zu blättrig krystallinischen Massen, theils zu nadeligen Krystallen. Mit verdünntem Alkohol wurde das Mandelsäureanilid mehrmals umkrystallisirt und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 147—148°.

Auch mit Phosphoroxychlorid habe ich eine Anhydridbildung der Mandelsäure zu bewerkstelligen versucht, indem ich dieselbe mit Phosphoroxychlorid in Toluollösung am Rückflusskühler erhitzte. Ich habe auch eine Wasserabspaltung erzielt, durch Auftreten von reichlich Salzsäuregas erwiesen, aber nach dem Abdestilliren des Toluols, nachdem ich die Lösung vorsichtig von der sich gebildeten Metaphosphorsäure abgegossen hatte, blieb ein spröder, harzartiger Körper von dunkelbrauner Farbe zurück, den ich nicht analysiren konnte, da auch er nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Ich habe mich deshalb damit begnügen müssen, einmal nachzuweisen, dass keine Dimandelsäure entstanden war, was durch Auflösen des Körpers in Natronlauge und Ansäuren leicht gelang, dann nach den oben beschriebenen Vorschriften Mandelsäureamid und Mandelsäureanilid darzustellen, welche beiden Körper ich auch ohne Mühe erhielt.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Benzilsäure.

a) Ueber Darstellung von Benzilsäure.

Meinen ziemlich beträchtlichen Bedarf an Benzilsäure habe ich anfangs nach dem von Matz angegebenen Verfahren gedeckt: mittels Oxydation und Hydratation von Benzoïn in alkalischer Lösung durch Einleiten von Luft. Aus 2 k Benzaldehyd gewann ich 1750 g Benzoïn und daraus 1310 g benzilsaures Kalium, also 60 Procent des Ausgangsmaterials. Wenn auch die Ergebnisse dieses Verfahrens somit recht zufriedenstellende genannt werden können, so habe ich doch nach einem kürzeren und bequemeren gesucht.

Ein solches besteht, wie ich gefunden habe, darin, dass man Benzil in verdünnt methylalkoholischer Lösung mit Kalilösung erhitzt. Einige im kleineren ausgeführte Versuche ergaben mir ganz ausgezeichnete Resultate. So erhielt ich z. B. aus 16 g Benzil, welches mittels Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 8 g festem Kalihydrat in wenig Wasser $2^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde, nach dem Abdestilliren des Methylalkohols und dem Ansäuren 14 g Benzilsäure, welche einen Schmelzpunkt von 147 ° hatte.

Bevor ich diese Versuche im Grossen wiederholte, hatte Herr Dr. Klingemann, damals Privatdocent an hiesiger Universität, gefunden, dass sich der Methylalkohol

ohne Benachtheiligung der Ausbeute durch Aethylalkohol ersetzen lässt, von dem ich störende Nebenwirkungen erwartet hatte. Die Vorschrift zur Darstellung von Benzilsäure gestaltet sich nunmehr wie folgt:

50 g Benzil löst man in 150 g Aethylalkohol in einem offenen Rundkolben auf dem Wasserbade. Zu dieser Lösung setzt man eine Lösung von 50 g Kalihydrat in 150 cbc Wasser und lässt genau eine halbe Stunde im offenen Kolben kochen. Darauf verdünnt man sofort mit viel Wasser. Man lässt einige Stunden stehen und filtrirt dann. Aus dem Filtrat erhielt ich nach dem Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure 42 g Benzilsäure mit einem Schmelzpunkt 147 °.

An dieser Stelle darf ich wohl einiger Versuche gedenken, die ich angestellt habe, um Methylbenzilsäure aus Benzil mittels Natriummethylat folgender Gleichung entsprechend:

$C_6H_5COCOC_6H_5 + CH_3ONa = (C_6H_5)_2C(OCH_3)COONa$

zu erhalten. Die Umsetzung verläuft nicht in gewünschter Weise; unter dem Einflusse des Alkoholats wird der weitaus grösste Theil des Benzils zu Benzaldehyd reducirt.

b) Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzilsäure.

Auch hierbei habe ich zunächst nach den Angaben von Matz verfahren, d. h. die feingepulverte trockene Benzilsäure zwanzigmmweise mit 200 cbc kaltgehaltener concentrirter Schwefelsäure verrieben. Da diese Handlung etwas umständlich und unbequem ist, besonders deshalb, weil die Benzilsäure in der Schwefelsäure sehr leicht Klümpchen bildet, so habe ich später das benzilsaure Kalium 22grammweise in je 200 cbc concentrirter Schwefelsäure nach und nach eingetragen. Die Schwefelsäure wurde dabei auf —5 ° bis —10 ° gehalten, die Vertheilung des Salzes mittels eines Rührwerkes besorgt. Die dunkelrothe Lösung wurde nun an einem kalten Orte bis

zum Aufhören der Kohlenoxydentwicklung unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Nach 8 bis 10 Tagen ist die Lösung klar; sie wird dann auf Eis gegossen und schliesslich mit Wasser auf das drei- bis vierfache Volumen gebracht.

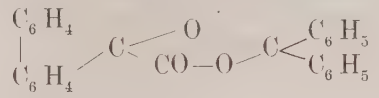
Nun ist in der Flüssigkeit eine graublaue Masse sehr fein vertheilt, wodurch das Filtriren ungemein erschwert wird. Um es zu erleichtern, erwärmte ich jetzt, bis sich die Masse zusammengeballt hatte, wobei sie sich bräunlich färbt; nun lässt sie sich leicht filtriren und mit heissem Wasser auswaschen. Nach vollständigem Auswaschen breitete ich sie zum Trocknen auf unglasirtem Porzellan aus; sie sieht dann grauweiss mit einem Stich ins Violette aus und stellt das Rohproduct der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzilsäure dar.

Von 200 g angewandter Benzilsäure erhielt ich 190 g an Rohproduct. Von 300 g Benzilsäure 314 g Rohproduct.

c) Verarbeitung des Rohproductes.

Wenn man das Rohproduct mit Wasser sehr gut ausgewaschen hat, sodass alle Sulfosäure, die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzilsäure auch bei niederen Temperaturen entsteht, vollständig entfernt ist, so besteht, wie Matz gezeigt hat, das Rohproduct aus einem Gemenge von drei Körpern, die sich auf folgende Weise von einander trennen lassen: Das Rohproduct wird in kaltem Benzol gelöst. Hat man nicht genügend gewaschen, so bleibt die Hauptmenge der Sulfosäure in Form einer syrupösen Masse hierbei zurück. Die klar abgegossene bezw. filtrirte Benzollösung wird nun in einem Scheidetrichter mit Wasser geschüttelt. Hierbei bildet sich sehr oft eine Emulsion, die sich schwer trennt. Man lässt die Lösung in Benzol mit Wasser unter häufigem Schütteln ein bis zwei Tage zusammen. Es scheiden sich

dann Krystallkrusten des Körpers aus, den Matz als Diphenylenglycolsäurediphenylmethylenäther



betrachtet. Er schmilzt, wie auch ich fand, bei 207 bis 208° in reinem Zustande.

Durch Filtriren, Absaugen, Auswaschen mit Benzol und Wasser trennt man diese Verbindung von der Flüssigkeit.

Zu dieser, dem Gemisch von Benzol und Wasser, giebt man nun nach und nach sehr verdünnte Kalilauge und schüttelt abermals kräftig.

Nach einiger Zeit scheiden sich nun Krystallnadeln eines Kaliumsalzes ab, welches ein Derivat des soeben beschriebenen Aethers ist, gleichzeitig geht eine Säure in Lösung, für die Matz die ungefähre Formel $C_{27}H_{18}O_3$ ermittelte.

Man filtrirt nun wieder, wäscht mit Benzol und ganz verdünnter Kalilösung und trocknet das Kalisalz auf Porzellan.

Aus der wässerigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Mineralsäuren die oben erwähnte Säure ab.

Aus dem Benzol endlich erhält man durch Abdestilliren und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol einen bei 256° schmelzenden, schön krystallisirenden Körper, der mit dem oben erwähnten Diphenylmethylenäther der Diphenylenglycolsäure isomer ist, oder zwei H-Atome weniger hat.

Schüttelt man die Benzollösung des Rohproductes direct mit verdünnter Kalilauge, so erhält man natürlich auch sofort das Kalisalz; ich habe gewöhnlich vorgezogen, der Zeitersparniss wegen, diesen Weg einzuschlagen.

d) Diphenylenglycolsäurediphenylmethylenäther und nähere Abkömmlinge.

Der Beschreibung, die Matz von dem Diphenylenglycolsäurediphenylmethylenäther giebt, habe ich

wenig beizufügen. Die durch Wasser bewirkte Ausscheidung aus Benzol besteht gewöhnlich nicht nur aus diesem Aether, sondern enthält auch, oft in relativ beträchtlicher Menge, die bei 256° schmelzende Substanz. Das Lactid — so will ich der Kürze wegen den hier zu besprechenden Körper nennen — ist in Chloroform, ebenso wie in Benzol und Aether, nur schwer löslich; die Verbindung vom Schmelzpunkt 256° löst sich dagegen in Chloroform ziemlich leicht; eine Trennung beider ist daher unschwer zu erreichen.

Um das Lactid analysenrein zu erhalten, habe ich es durch Vermittelung von Alkohol in Benzol gelöst; der filtrirten Lösung wurde dann durch Schütteln mit Wasser der Alkohol entzogen; nach einiger Zeit setzen sich aus ihr mikroskopische kleine Krystalle des Lactids ab.

So dargestellt, besteht es aus einem rein weissen Krystallpulver. Am Licht färbt es sich gelblich, bei 207 bis 208° schmilzt es unter Zersetzung. Hierbei entweicht, wie ich durch einen besonderen Versuch festgestellt habe, Kohlendioxyd. Doch ist es mir nicht möglich gewesen, die anderen dabei entstehenden Substanzen zu erkennen. Sie sind harzig und gelb oder braun gefärbt. Die Analyse der Substanz bestätigt die von Matz aufgestellte Formel.

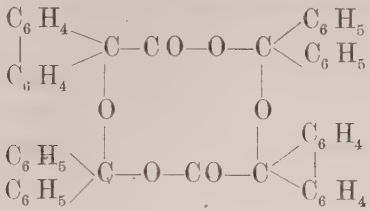
I. 0,2166 g Substanz gaben verbrannt:
0,6548 g CO_2 = 0,178216 g C = 82,27 % C.
0,104 g H_2O = 0,011581 g H = 5,34 % H.

II. 0,2439 g gaben verbrannt:
0,7421 g CO_2 = 0,201976 g C = 82,81 % C.
0,1196 g H_2O = 0,13318 g H = 5,46 % H.

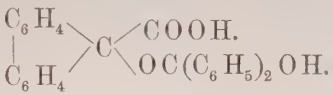
III. 0,2358 g gaben verbrannt:
0,7183 g CO_2 = 0,195499 g C = 82,90 % C.
0,114 g H_2O = 0,0126948 g H = 5,38 % H.

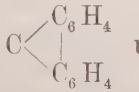
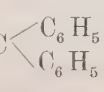
Berechnet für $C_{27}H_{18}O_3$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_{27} = 323,19	= 83,07,	82,27	82,81	82,90.
H_{18} = 18	= 4,61,	5,34	5,46	5,38.
O_3 = 47,88	= 12,30,			
389,07	99,98.			

Schon Matz hatte die Vermuthung ausgesprochen, dass dem Lactid die doppelte Molekularformel und wahrscheinlich die nachstehende Constitationsformel zukomme:



Hiernach ist die Substanz als das Lactid einer wie folgt zu formulirenden Oxysäure aufzufassen:



Aus dem sogleich zu beschreibenden Verhalten dieser Substanz geht in der That hervor, dass sie dem Lactid oder Lacton einer γ-Oxysäure gleicht. Dass die beiden Gruppen  und  vereinigende Sauerstoffatom ist so fest gebunden, dass es die Rolle eines Kohlenstoffatoms spielt.

Um zwischen der Lactonformel und Lactidformel zu entscheiden, führte ich eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult unter Anwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel aus; das Ergebniss spricht für die Lactidformel: $C_{54}H_{36}O_6$.

Angewandt wurden 0,6116 g Substanz, in 48,25 g Nitrobenzol gelöst (1,2675 %). Es wurde eine Schmelzpunktsdifferenz von 0,135 erhalten, also:

Constante für Nitrobenzol = 73.

$$\frac{1{,}2675\ \% \times 73}{0{,}135} = 737.$$

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_{54}H_{36}O_6$.	
778,14	737.

Dampft man seine Lösung in Alkohol oder Benzol ein, so erhält man einen zähen Syrup, aus dem sich nur sehr schwer und langsam Krystalle ausscheiden.

Ich habe sehr mannigfach versucht, die Substanz in Glycolsäure oder ein Derivat derselben zu spalten. Matz hat das Lactid mit Jodwasserstoffsäure erhitzt und Diphenylenessigsäure erhalten. Es scheint dieses das einzige Spaltungsmittel zu sein, denn ein Erhitzen mit wässerigem Kali, mit alkoholischem Kali, mit Phosphorpentachlorid bis auf hohe Temperaturen blieb erfolglos. Es entstanden gewöhnlich harzige Substanzen, es konnte niemals eine Säure erhalten werden.

Da sich das Lactid eigentlich nur in Alkohol und Aceton leicht löst, bei irgend welchen Reactionen, die mit den Lösungen angestellt wurden, sehr leicht verharzt, so habe ich mich zur weiteren Untersuchung des Körpers stets des Kaliumsalzes bedient, in das es durch Schütteln seiner Benzollösung mit verdünnter Kalilauge übergeht. Schüttelt man die Benzollösung des Lactids mit verdünnter Natronlauge oder mit Ammoniak, so erhält man das Natrium resp. Ammoniumsalz der zugehörigen γ-Oxysäure. Diese Salze verlieren beim Auswaschen mit Wasser fortwährend Alkali, so dass die Kaliumbestimmung, die Matz und ich mit dem Kaliumsalz anstellten, einen viel zu geringen Gehalt an Kalium ergab, als nach der Formel berechnet wurde.

Ich habe die Kaliumbestimmung in der Weise ausgeführt, dass ich das Kaliumsalz mit $^1/_2$ normal Salzsäure in der Hitze versetzte und den Ueberschuss an Salzsäure mit 0,0793 normal Barytwasser zurücktitrirte. Als Indikator benutzte ich Phenolphtaleïn. Die aus dem Kaliumsalz frei gewordene Oxysäure ballt sich beim Erwärmen zusammen und hat auf das Barytwasser keinen Einfluss.

Angewandt wurden 0,698 g Kaliumsalz, dieselben wurden mit 5 cbc $^1/_2$ normal Salzsäure übersättigt. Ich gebrauchte 19,2 cbc 0,0793 normal Barytwasser, um die

überschüssige Salzsäure zurückzutitriren. Es waren also 0,978 cbc normal Salzsäure gebraucht, um das Kaliumsalz zu zersetzen, was 5,48 % Kalium entspricht.

Berechnet für:	Gefunden nach Matz aus 5 Analysen im Mittel:	Nach mir:
$C_{27} H_{19} O_4 K$		
$K = 8{,}74$ %	5,68 %	5,48 %

Ich verfehle nicht, zu bemerken, dass schon Standke durch Destillation des oben beschriebenen Lactids mit Natronkalk einen Kohlenwasserstoff $C_{26} H_{20}$ mit dem Schmelzpunkt 205° erhielt, der wohl identisch sein dürfte mit dem unten zu beschreibenden Kohlenwasserstoff, dem Diphenyldiphenylenäthan vom Schmelzpunkt 202°. Standke fand bei der Analyse des Kohlenwasserstoffs für $C = 94{,}01$ % berechnet für $C_{26} H_{20}$ $C = 93{,}96$ %,
$H = 6{,}08$ % $H = 6{,}04$ %.

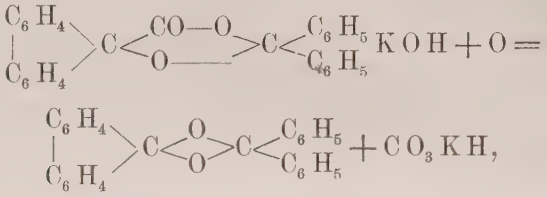
e) Oxydation des Diphenylenglycolsäuredihenylmethylenäthers bezw. seines Kaliumsalzes.

Die Oxydation des Lactids resp. des ihm entsprechenden Kaliumsalzes hat Matz durch Erhitzen ihrer Lösung in Eisessig mit Chromsäure ausgeführt. Ich habe gefunden, dass die Oxydation viel glatter verläuft, wenn man sie bei gemässigter Temperatur vor sich gehen lässt.

10 g Kalisalz wurden in 125 cbc Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 10 g Chromsäure in Eisessig vermischt. Um die Oxydation einzuleiten, kann man die Mischung gelinde erwärmen. Es tritt dann eine lebhafte Kohlendioxydentwicklung ein und zugleich scheiden sich glänzende, gelbe Blättchen in grosser Menge aus der Flüssigkeit ab. Nach beendigter Kohlendioxydentwicklung, bei den angegebenen Mengen vielleicht nach ein bis zwei Stunden, filtrirt man, nachdem man Wasser bis zur eben beginnenden Trübung zugesetzt hat, ab und wäscht mit verdünnter Essigsäure und schliesslich mit Wasser aus. Das Gewicht der glänzenden, gelben Krystallblättchen,

die schon recht rein sind, war bei Anwendung von 10 g Kalisalz beim ersten Versuch 6,2 g, bei Versuch zwei 7 g, bei Anwendung von 15 g Kaliumsalz 10 g, bei Anwendung von 20 g Kaliumsalz 12,8 g.

Wenn die Oxydation so verläuft, wie es die folgende Gleichung angiebt:



so sollten aus 10 g Kaliumsalz 8,3 g Oxydationsproduct entstehen. Die Oxydation verläuft jedoch keineswegs ausschliesslich in der durch die Gleichung angegebenen Weise. Durch Destillation der essigsauren Lösung mit Wasserdampf nach Neutralisation mit Natronlauge habe ich stets Benzophenon auffinden können, dagegen ist es mir nicht gelungen, Diphenylenketon, das man als das andere Product einer weitergehenden Oxydation erwarten sollte, nachzuweisen, obgleich gerade nach dieser Verbindung eifrig und andauernd gesucht wurde.

Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet der Diphenylenmethylendiphenylmethylenäther prachtvolle, goldglänzende Tafeln und Schuppen, die bei 204—205° schmelzen. Er ist in kaltem Eisessig und kaltem Alkohol nur sehr schwer löslich; von Benzol und Chloroform wird er leicht aufgenommen; aus diesen Lösungen lässt er sich durch Alkohol, auch durch Aether, krystallinisch abscheiden. Sehr schön erhält man ihn, wenn man seine kochenden eisessigsauren oder alkoholischen Lösungen nach und nach mit Wasser versetzt; während des Siedens scheiden sich die glänzenden Krystallblätter aus.

Die Analyse dieser Substanz ergab Zahlen, die mit den von Matz gefundenen völlig übereinstimmen.

I. 0,2175 g Substanz gaben verbrannt:
0,6838 g CO_2 = 0,18649 g C = 85,74 % C.
0,1023 g H_2O = 0,01139 g H = 5,24 % H.

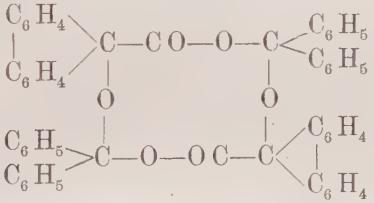
II. 0,2429 g Substanz gaben verbrannt:
0,7614 g CO_2 = 0,20767 g C = 85,49 % C.
0,1162 g H_2O = 0,012939 g H = 5,32 % H.

	Berechnet für: $C_{26}H_{18}O_2$		Gefunden: I.	II.
C_{26} = 311,22	=	86,17	85,74.	85,49.
H_{18} = 18	=	4,98	5,24.	5,32.
O_2 = 31,92	=	8,83		
361,14		99,98.		

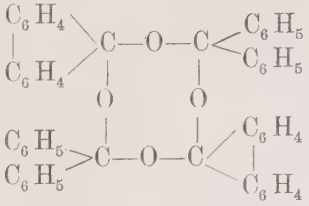
Ich lasse noch die Zahlen folgen, welche Matz bei der Verbrennung dieser Substanz gefunden hat:

	I.	II.
C	85,64 %.	86,08 %.
H	5,32 %.	5,13 %.

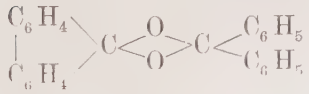
Ich habe versucht, das Molekulargewicht dieser Substanz festzustellen. Da das Lactid die Formel:



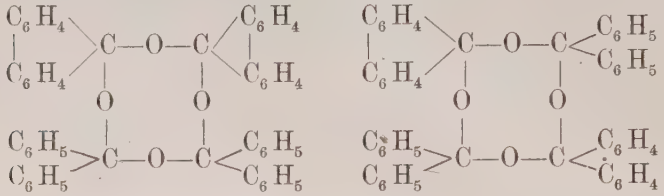
oder eine ähnliche besitzt, so konnte dem Oxydationsproduct entweder die folgende:



oder die

einfache  zukommen.

Dass bei Annahme des doppelten Molekulargewichts Isomerie-Fälle durch die verschiedene Stellung der Phenyl- und Phenylengruppen hervorgerufen werden können, ist sofort ersichtlich:



Die Molekulargewichtsbestimmung hat nun weder für die einfache noch für die doppelte Formel entschieden; die Zahlen liegen gerade in der Mitte der für diese zwei Fälle verlangten. Jedenfalls scheint das Molekulargewicht nicht das einfache zu sein.

Die eine Molekulargewichtsbestimmung wurde in Benzol als Lösungsmittel vorgenommen, die andere in Nitrobenzol als Lösungsmittel.

Für Benzol habe ich die Constante 49 und für Nitrobenzol die Constante 73 angenommen.

Berechnet für:

$C_{26}H_{18}O_2 = 361$; für $C_{52}H_{36}O_4 = 722$.

I. Versuch in Benzol.	II. Versuch in Nitrobenzol.
P = 0,4375	P = 0,5459
L = 36,86	L = 38,36
C = 0,110	C = 0,220
M = 528	M = 472

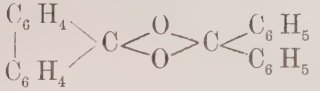
Die bei 204—205° schmelzende Verbindung würde demnach einem polymeren Aethylenoxyde in ihrer Constitution entsprechen; sie würde sich aber auch auffassen lassen als ein Phenylphenylen- substituirtes polymeres Formaldehyd:

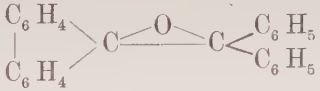
Ihrem chemischen Charakter nach ist sie eine indifferente Substanz. Wie schon Matz, so habe auch ich versucht, sie zu spalten und so zu Abkömmlingen einerseits des Benzophenons, andererseits des Fluorenketons zu gelangen, aber vergeblich. Die Producte, die durch alkoholisches Kali, alkoholische Salzsäure, durch Fünffachchlorphosphor u. s. w. selbst bei Anwendung von Druck und hoher Temperatur aus ihr entstehen, sind entweder harziger Natur, oder gehen leicht in die ursprüngliche Substanz zurück. Auch durch alkoholisches Ammoniak und durch siedendes Anilin wird die Verbindung nicht verändert.

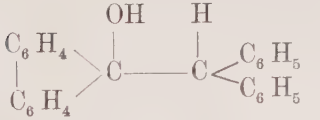
Zufriedenstellende Ergebnisse erhielt ich nur bei Versuchen, die Verbindung allmählich zu reduciren.

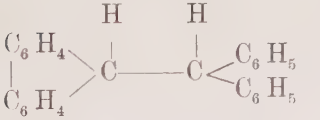
Schon Matz hat sie durch concentrirte Jodwasserstoffsäure reducirt; er hat jedoch bei hoher Temperatur gearbeitet und nur die Spaltungsproducte Diphenylmethan und Fluoren erhalten.

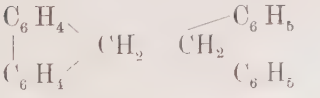
Ich habe durch Anwendung von Jodwasserstoff bei niederer Temperatur nun folgende Reihe von Uebergängen erhalten können — der Einfachheit nehme ich die Formel mit C_{26} an.

1) 

2) 

3) 

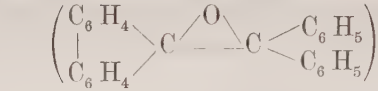
4) 

5) 

Das zweite Glied lässt sich sowohl in das erste wie in das vierte überführen. Das dritte Glied der Reihe konnte aus dem zweiten durch Anwendung von Zinkstaub und Eisessig erhalten werden und geht sehr leicht wieder in das zweite Glied über.

Ich lasse nun die Beschreibung der betreffenden Versuche folgen.

f) Diphenyldiphenylenäthylenoxyd.



Um die theilweise Reduction des Doppeläthers zu erreichen, löste ich 7,5 g davon in 200 cbc Eisessig und setzte 30 cbc rauchende wässerige Jodwasserstoffsäure, die mit 100 cbc Eisessig vermischt worden war, hinzu. Dass beim Vermischen der Flüssigkeiten sofort eine Ausscheidung von Jod stattfand, konnte ich deutlich wahrnehmen. Nun kochte ich das Gemisch $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler. Schon während die Flüssigkeit noch siedet, scheiden sich glänzende gelbe Krystalle aus, die sich beim Erkalten noch sehr vermehren. Sie wurden abfiltrirt und erst mit verdünnter Essigsäure, dann mit Alkohol gewaschen. Gewöhnlich habe ich die Flüssigkeit vor dem Filtriren mit schwefliger Säure entfärbt; man braucht aber auch nur die Krystalle auf dem Filter damit zu behandeln.

Ich erhielt aus 7,5 g Doppeläther 5,5 g Aethylenoxyd,

„	„	„ 5 g	„	3,9 g	„
„	„	„ 5,5 g	„	5 g	„
„	„	„ 14 g	„	10 g	„

Die Krystalle sehen dem Doppeläther so ähnlich, dass ich glaubte, dieser sei bei dieser Operation im wesentlichen unverändert geblieben. Es zeigt sich aber sofort, dass eine neue Verbindung vorliegt, wenn man die Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure verreibt; sie gehen darin

nicht mehr wie die des Doppeläthers mit intensiv carminrother Farbe in Lösung.

Das Rohproduct schmilzt meistens bei 180—190°. Um es umzukrystallisiren, habe ich gewöhnlich Eisessig oder Gemische von Benzol und Alkohol benutzt. Hierbei zeigte sich sehr bald, dass die Substanz offenbar nicht einheitlich war. Aus den genannten Lösungsmitteln krystallisirte sie gewöhnlich in langen, ziemlich starken Nadeln und Prismen; aber zwischen diesen bemerkte ich auch feine dünne Blättchen, die sich besonders unter dem Mikroskope scharf von den Nadeln durch ihre viel hellere Färbung unterscheiden. Als dritten Bestandtheil fand ich, gewöhnlich in den nur zuerst auskrystallisirenden Antheilen, weisse Nädelchen, die bei 202° schmelzen und dem sogleich zu beschreibenden Kohlenwasserstoff angehören. Durch Abschlemmen, Auslesen liessen sich die Nadeln und Blättchen soweit trennen, dass ich den Schmelzpunkt der ersteren zu 200,5°, den der letzteren zu 175° bestimmen konnte.

Nach vielfachen Krystallisationsversuchen hat sich herausgestellt, dass die Nadeln und Blättchen verschiedene Erscheinungsformen ein und derselben Substanz sind; sie gehen während des Umkrystallisirens in einander über, und zwar sind die Nadeln die bevorzugte Modification. Die Blättchen frei von Nadeln habe ich nur einmal erhalten, öfter die Nadeln frei von Blättchen.

Die Analysen wurden mit den völlig einheitlichen Krystallen sowohl wie mit gemischten Krystallisationen ausgeführt; das Resultat blieb im wesentlichen dasselbe. Der Kohlenstoff fiel fast immer gegen die Theorie etwas zu hoch aus, — ich habe schon der geringen Beimischung von Kohlenwasserstoff Erwähnung gethan, die sich durch Umkrystallisiren nicht ganz entfernen liess.

I. Verbrennung der Blättchen, Schmelzpunkt 176°.

0,203 g Substanz gaben verbrannt:

0,6686 g CO_2 = 0,182344 g C = 89,82 % C.

0,1045 g H = 0,011636 g H = 5,37 % H.

II. Verbrennung der Nadeln, Schmelzpunkt 200,5°.

0,2341 g Substanz gaben verbrannt:

0,7793 g CO_2 = 0,212542 g C = 90,78 % C.

0,1182 g H_2O = 0,013662 g H = 5,62 % H.

III. Verbrennung von Nadeln und Blättchen.

0,2059 g Substanz gaben verbrannt:

0,6831 g CO_2 = 0,186297 g C = 90,47 % C.

0,1035 g H_2O = 0,011526 g H = 5,59 % H.

IV. Verbrennung von vorwiegend Nadeln und etwas Blättchen, Schmelzpunkt 197—198°.

0,2434 g Substanz gaben verbrannt:

0,8134 g CO_2 = 0,221839 g C = 91,14 % C.

0,1114 g H_2O = 0,012405 g H = 5,09 % H.

V. Verbrennung von Blättchen und Nadeln, Schmelzpunkt 178—196°.

0,2021 g Substanz gaben verbrannt:

0,6749 g CO_2 = 0,184065 g C = 91,07 % C.

0,1024 g H_2O = 0,011405 g H = 5,64 % H.

Berechnet für $C_{26}H_{18}O$:

C_{26}	= 311,22	=	90,17 %,
H_{18}	= 18	=	5,21,
O	= 15,96	=	4,62.
	345,18		100,00.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	89,82;	90,78;	90,47;	91,14;	91,07.
H =	5,37;	5,62;	5,59;	5,09;	5,64.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung und die Eigenthümlichkeit, in zwei Modificationen aufzutreten, legt es nahe, sie mit dem α- und β-Benzpinakolin zu vergleichen. Auch die Schmelzpunktsdifferenzen sind in beiden Fällen fast die nämlichen:

	α	β
$(C_6H_5)_4C_2O$	204°—204,5°.	180°.
$(C_6H_5)_2(C_6H_4)_2C_2O$	Nadeln: 200,5°.	Blättchen: 175°.

Beim Benzpinakolin ist jedoch die niedriger schmelzende Modification, das Triphenylessigsäurephenylketon: $(C_6H_5)_3CCOC_6H_5$, die beständigere, während nach meinen Erfahrungen bei den neuen Verbindungen dasselbe von der höher schmelzenden gilt. Da das α-Benzpinakolin leicht durch Acetylchlorid in das β-übergeht, habe ich auch das Verhalten der von mir dargestellten Substanzen gegen dieses Mittel untersucht und gefunden, dass die Blättchen zum Theil in die Nadeln und die Nadeln zum Theil in die Blättchen übergingen, so dass hier eher die Verhältnisse, die wir beim Benzophenon antreffen, herangezogen werden müssen.

Ich habe, von der nämlichen Ueberlegung ausgehend und in der Erwartung, aus einer der beiden Modificationen Diphenylenphenylessigsäure zu erhalten, die Blättchen sowohl wie die Nadeln mit alkoholischem Kali behandelt, bin aber bei diesen Versuchen, die nicht glatt verliefen, zu einem endgültigen Ergebnisse nicht gelangt.

Die Oxydation mit Chromsäure führte das Aethylenoxyd wieder in den ursprünglichen Diäther zurück, von welchem es durch Reduction entstanden war.

1 g Aethylenoxyd wurde in 50 cbc Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1 g Chromsäure in sehr wenig Wasser und Eisessig versetzt und am Rückflusskühler etwa ½ Stunde gekocht. Eine Grünfärbung zeigte die Oxydation an. Nach dem Versetzen mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung schied sich eine gelbe Substanz krystallinisch ab, die zunächst mit verdünntem Eisessig, dann mit verdünntem Alkohol gewaschen bei 204° bis 205° schmilzt und mit Schwefelsäure eine intensiv carminrothe Lösung giebt. Auch bei der Verbrennung gab die Substanz Zahlen, welche auf die für den Diäther berechneten Zahlen stimmen.

0,171 g Substanz gaben verbrannt:
0,5371 g CO_2 = 0,146487 g C = 85,66 % C.
0,082 g H_2O = 0,00913 g H = 35,3 % H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{26}H_{18}O_2$	
C = 86,18 %	85,66 %
H = 4,97 %.	5,33 %.

Wie bei dem Dioxyd, so habe ich auch bei dem Aethylenoxyde versucht, durch eine Molekulargewichtsbestimmung seine wahre Molekulargrösse festzustellen; aber auch hier liegen die gefundenen Zahlen fast in der Mitte zwischen derjenigen für die einfache Molekularformel $C_{26}H_{18}O$ und derjenigen für die doppelte $C_{52}H_{36}O_2$.

Für Benzol als Lösungsmittel nahm ich die Constante 49 und für Nitrobenzol die Constante 73 an.

I. Bestimmung mit Benzol.	II. Bestimmung mit Nitrobenzol.
P = 0,4198	P = 0,5654
L = 30,06	L = 49,31
C = 0,145	C = 0,192
M = 471.	M = 436.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{26}H_{18}O$	$C_{52}H_{36}O_2$	I.	II.
345,18	690,36.	471	436.

g) Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ v. Schmp. 202.

Wenn das Aethylenoxyd mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig oder einer Mischung rauchender wässeriger Jodwasserstoffsäure und Eisessig einige Stunden auf 110 bis 120° erhitzt wird, so geht es in einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ über. Zum grössten Theile wenigstens; denn bei all' meinen Versuchen habe ich neben diesem Kohlenwasserstoff auch Diphenylmethan und Fluoren gefunden, ein Beweis dafür, dass das sog. Aethylenoxyd theilweise völlig zerspalten wird.

Nach Entfärbung der Flüssigkeit mit wässeriger schwefliger Säure wird der Kohlenwasserstoff abfiltrirt, gewaschen und schliesslich aus Eisessig, worin er sich nur schwer löst, umkrystallisirt. Er wird derart in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 202° erhalten. Man kann ihn

zur Reinigung auch in Benzol lösen und daraus durch Alkohol fällen. Der Kohlenwasserstoff ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform und fällt aus diesen Lösungen, wie eben bemerkt, durch Alkohol krystallinisch aus. In den übrigen Lösungsmitteln ist er dagegen sehr schwer löslich. Er färbt sich nicht mit conc. Schwefelsäure, aber seine Lösung in derselben wird durch einen Tropfen rauchende Salpetersäure violettblau gefärbt.

Seine Analyse gab folgende Zahlen:

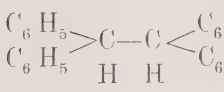
I. 0,1976 g Substanz gaben verbrannt:
0,6782 g CO_2 = 0,1849 g C = 93,56 % C.
0,1129 g H_2O = 0,01246 g H = 6,30 % H.

II. 0,1309 g Substanz gaben verbrannt:
0,4497 g CO_2 = 0,122651 g C = 93,69 % C.
0,0728 g H_2O = 0,008107 g H = 6,10 % H.

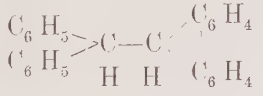
III. 0,1969 g Substanz gaben verbrannt:
0,6748 g CO_2 = 0,184038 g C = 93,46 % C.
0,1084 g H_2O = 0,012075 g H = 6,14 % H.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{26}H_{20}$	I.	II.	III.
C_{26} = 311,22 = 93,96 %	93,56 %	93,69 %	93,46 %
H_{20} = 20 = 6,03 %.	6,30 %	6,10 %	6,14 %.

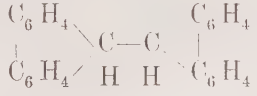
Nach dem Vorhergehenden war ich natürlich geneigt, in diesem Kohlenwasserstoff das Diphenyldiphenylenäthan zu sehen, das noch fehlende Glied zwischen den bereits bekannten Kohlenwasserstoffen Tetraphenyläthan und Tetraphenylenäthan. Auch bei den entsprechenden Aethylenverbindungen fehlt bis jetzt das Mittelglied.



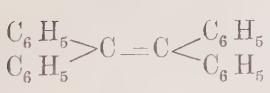
Schmelzp. 209 °.



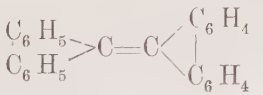
bis jetzt unbekannt.



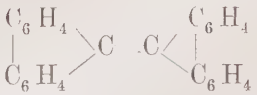
Schmelzp. 243 °.



weiss, Schmelzp. 221 °.

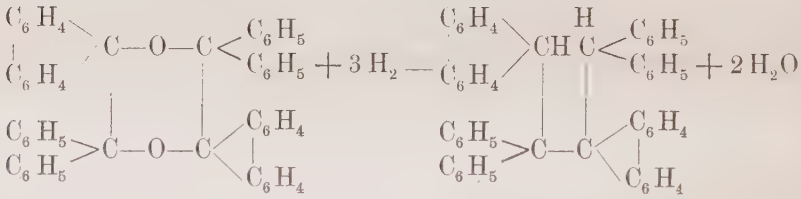


bis jetzt unbekannt, wahrscheinlich gelb.



roth, Schmelzp. 187—188 °.

Ich habe nun versucht, aus dem neu erhaltenen Kohlenwasserstoff durch Erhitzen mit Bleioxyd das noch unbekannte Aethylenderivat darzustellen, in der Weise, wie Graebe[1] aus Fluoren das Tetraphenylenäthylen erhalten hat, indessen, als ich 4 g davon mit 20 g Bleioxyd einige Stunden auf 250—300° und dann längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzte, nur harzige Producte erhalten; dabei tritt der eigenthümliche Geruch des Fluorens auf. Im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen habe ich nun das Diphenyldiphenylenäthan sowohl wie das Diphenyldiphenylenäthylen erhalten. Der erstere Kohlenwasserstoff ist von dem soeben beschriebenen bestimmt verschieden. Worauf die Isomerie beruht, vermag ich nicht anzugeben; wenn aber der soeben beschriebene Kohlenwasserstoff nicht Diphenyldiphenylenäthan ist, so würden auch die einfacheren Formeln für das Aethylenoxyd und das daraus entstehende Oxydationsproduct mehr wie zweifelhaft. Für den neuen Kohlenwasserstoff wäre dann die folgende Formel in Betracht zu ziehen:

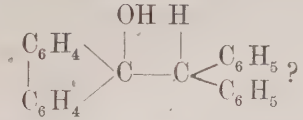


also eines Tetraphenyltetraphenylenbutans, welches 94,23% C und 5,75% H enthalten würde. Hierüber müssen weitere Untersuchungen Klarheit bringen. Ich will noch bemerken, dass ich allerdings nur mit einer kleinen Menge des Kohlenwasserstoffs einen Oxydationsversuch mit Eisessig und Chromsäure und dann auch mit Fittig'scher Chromsäuremischung gemacht habe; bei

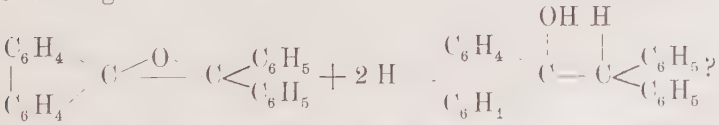
[1] Berl. Ber. **25**, 3146 (1892).

beiden Versuchen wurde der Kohlenwasserstoff unverändert zurück erhalten. Schon Standke hatte diesen Kohlenwasserstoff unter Händen, vergleiche pag. 27.

h) Diphenylendiphenylderivate des Aethylalkohols.



Das Zwischenglied zwischen dem Aethylenoxyd und dem Kohlenwasserstoff habe ich auf folgende Weise erhalten können. Das Aethylenoxyd wurde in Eisessig gelöst, und zu dieser Lösung nach und nach Zinkstaub zugegeben. Hierbei tritt vorübergehend eine purpurne Färbung ein; es wird nun so lange gekocht, bis die anfangs gelbe Lösung farblos geworden ist. Darauf filtrirt man vom Zinkstaub ab, welcher noch gut mit Eisessig ausgewaschen wurde. Die filtrirte Lösung versetzte ich mit Wasser. Es fiel ein weisser voluminöser Körper aus, welcher gut ausgewaschen wurde. Beim Lösen in Alkohol stellte es sich heraus, dass die weisse Substanz aus zwei Körpern besteht, von denen der eine, und zwar der grössere Theil, in Alkohol leicht löslich ist, während der andere, welcher bei dieser Reaction nur in geringer Menge entsteht, in Alkohol schwer löslich ist. Eine Trennung beider Körper war somit gegeben. Der in Alkohol leicht lösliche Theil stellt nun den Alkohol dar, welchen man sich entstanden denken kann aus Aethylenoxyd durch Addition von zwei Wasserstoffatomen nach der Gleichung:



Ob die Hydroxylgruppe nun an dem Kohlenstoffatom steht, welches die Diphenylengruppe trägt, oder an

demjenigen mit der Diphenylgruppe, konnte ich nicht feststellen; sogar Versuche, die Hydroxylgruppe durch Essigsäure- und Benzoësäureesterbildung nachzuweisen, misslangen mir, indem beim Erhitzen dieses Alkohols mit Acetylchlorid und auch mit Benzoylchlorid die Lösungen eine purpurne Färbung annahmen, und die daraus entstehenden Producte ihrer harzigen Natur wegen nicht weiter untersucht werden konnten. Auch hinderte mich die sehr leichte freiwillige Oxydation dieses Alkohols in das ursprüngliche Aethylenoxyd, besonders in Lösungen, weitere Versuche mit demselben anzustellen. Man krystallisirt und reinigt den Alkohol am besten durch Auflösen in heissem verdünnten Alkohol, aus welchem er bald in feinen weissen Blättchen krystallisirt, die bei 183° schmelzen und sich an der Luft sehr leicht gelb färben. Ich will noch bemerken, dass bei der Reduction des Aethylenoxydes mit Zinkstaub und Eisessig, wie ich durch einen besonderen Versuch gefunden habe, bei lange anhaltendem Kochen sich auch der Kohlenwasserstoff bildet. Derselbe spielt deshalb bei den Analysen dieses Körpers sowohl wie des sogleich zu beschreibenden in mehr oder minder starker Weise eine Rolle.

Seine Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1394 g Substanz gaben verbrannt:
0,4574 g CO_2 = 0,12474 g C = 89,49 % C.
0,074 g H_2O = 0,00824 g H = 5,91 % H.

II. 0,1223 g Substanz gaben verbrannt:
0,4074 g CO_2 = 0,111245 g C = 90,96 % C.
0,0665 g H_2O = 0,007386 g H = 603 % H.

III. 0,2021 g Substanz gaben verbrannt:
0,6691 g CO_2 = 0,182487 g C = 90,29 % C.
0,1085 g H_2O = 0,01203 g H = 5,98 % H.

IV. 0,1391 g Substanz gaben verbrannt:
0,4621 g CO_2 = 0,126027 g C = 90,63 % C.
0,0758 g H_2O = 0,00843 g H = 6,06 % H.

Berechnet für:			Gefunden:			
$C_{26}H_{20}O$			I.	II.	III.	IV.
C_{26} =	311,22	= 89,64	89,49	90,96	90,29	90,63
H_{20} =	20	= 5,76	5,91	6,03	5,98	6,06.
O =	15,96	= 4,59	—	—	—	—
	347,18	99,99.				

Neben diesem Alkohol entsteht in geringer Menge ein in Alkohol sehr schwer löslicher Körper, welcher, in Eisessig gelöst, in Prismen auskrystallisirt, die bei 223° schmelzen und an der Luft allmählich gelb werden. Ich habe auch diesen Körper analysirt und bin zu Zahlen gelangt, für welche ich keine Formel aufstellen kann. Ich habe diesen Körper nicht weiter untersucht. Ich gebe die Analysen an:

I. 0,1851 g Substanz gaben verbrannt:
0,6169 g CO_2 = 0,16824 g C = 90,89 % C.
0,099 g H_2O = 0,01102 g H = 5,95 % H.

II. 0,1798 g Substanz gaben verbrannt:
0,5993 g CO_2 = 0,16345 g C = 90,90 % C.
0,093 g H_2O = 0,01036 g H = 5,76 % H.

i) Ueber eine Verbindung $C_{53}H_{36}O_3$.

Schon Matz hat das zum Lactid gehörige Kaliumsalz mit Aethylalkohol und auch mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr erhitzt und dabei einen hellgelben Körper erhalten, welchem er $(C_{17}H_{18}O)_x$ als Formel zuschreibt. Für diesen Körper giebt er den Schmelzpunkt 218—219°. Ich habe seine Versuche wiederholt, indem ich je 3 Gramm Kaliumsalz mit je 10 cbc Aethylalkohol in geschlossenen Röhren auf 140—150° 6—8 Stunden lang erhitzte. Neben dieser Substanz befand sich noch kohlensaures Kalium in dem Reactionsgemisch. Das in Alkohol in der Kälte fast unlösliche Reactionsproduct wurde mit Alkohol gut auf dem Filter gewaschen, dann mit siedendem Wasser das Kaliumcarbonat entzogen und die zurückbleibende Substanz in Benzol zum Umkrystallisiren gelöst.

Aus 12 Gramm angewandtem Kaliumsalz erhielt ich 8,6 Gramm Reactionsproduct. Ich fand, dass der Körper rein bei 220—221° schmilzt. Derselbe löst sich sehr schwer in Eisessig. So lange derselbe noch nicht völlig rein ist, werden seine Lösungen in Eisessig in der Hitze rosaroth gefärbt. Der Körper ist nicht ganz rein weiss; einen Stich ins Gebliche behielt er immer. Unterm Mikroskope zeigte er quadratische Tafeln. Mit conc. Schwefelsäure färbt er sich intensiv carminroth.

Bei meinen Analysen, die ich von diesem Körper gemacht habe, fand ich einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt wie Matz, danach stimmt die Zusammensetzung besser auf die Formel $C_{53}H_{36}O_3$ als auf die Formel $(C_{17}H_{13}O)_x$. Auf seine vermuthliche Constitution komme ich gleich zurück.

I. 0,2883 g Substanz gaben verbrannt:
0,9297 g CO_2 = 0,253461 g C = 87,91 % C.
0,1468 g H_2O = 0,016349 g H = 5,67 % H.

II. 0,201 g Substanz gaben verbrannt:
0,646 g CO_2 = 0,176181 g C = 87,65 % C.
0,1015 g H_2O = 0,011306 g H = 5,62 % H.

Berechnet für $C_{53}H_{36}O_3$:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{53} =	634,41 =	88,32	87,91	87,65
H_{36} =	36 =	5,01	5,67	5,62
O_3 =	47,88 =	6,66		
	718,29	99,99.		

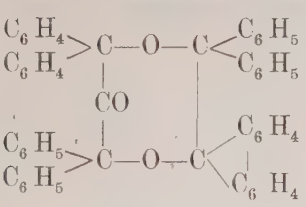
Die Formel $(C_{17}H_{13}O)_x$ verlangt 87,55 % C und 5,57 % H. Matz hat beim Analysiren der Substanz folgende Zahlen gefunden:

	I.	II.	III.
C =	87,45	87,05	87,21
H =	5,81	5,91	5,56.

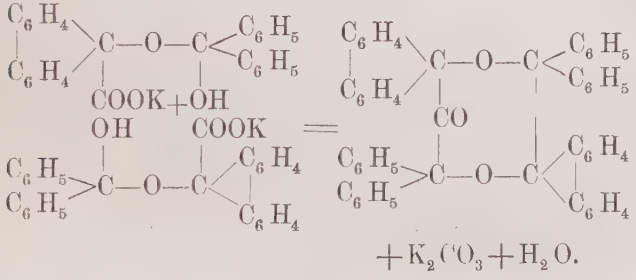
Ich bemerke noch, dass ich diese Substanz auch durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Benzol im ge-

schlossenen Rohr erhalten habe. Der Eintritt einer Aethylgruppe aus dem Aethylalkohol ist also bei Bildung dieser Substanz ausgeschlossen.

Vermuthlich hat die Substanz folgende Constitution:



Zur Begründung dieser Formel diene folgende Betrachtung. Die Substanz entsteht aus dem Kaliumsalz durch Abspaltung von Kaliumcarbonat und wahrscheinlich Wasser, welches man aber nicht nachweisen kann, nach der Gleichung



Wenn beide Carboxylgruppen bei der Reaction fortgingen, so würde man 2 Moleküle saures kohlensaures Kalium erhalten und dabei das gelbe Aethylenoxyd, welches mit conc. Schwefelsäure sich nicht mehr roth färben würde. Die Substanz enthält aber noch eine Carboxylgruppe, da sie durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig unter reichlicher Kohlendioxydentwicklung in den bei 204—205° schmelzenden Doppeläther übergeht. Die Kohlenstoffatome, an welchen die Phenylen- und Phenylgruppen stehen, sind meiner Erfahrung nach gegen Chromsäure ziemlich beständig. Erhitzt man die

Substanz mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man glatt den Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ mit dem Schmelzpunkt 202°, also das oben beschriebene Diphenylendiphenyläthan. Ich lasse nun kurz die Beschreibung der Oxydation und Reduction dieser Substanz folgen.

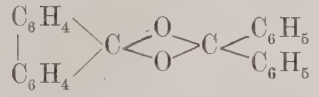
a) Oxydation mit Chromsäure.

3 g wurden in Eisessig gelöst und zu dieser Lösung allmählich eine Lösung von 3 g Chromsäure in Eisessig gegeben. Es tritt beim Erhitzen vorübergehend eine purpurrothe Färbung ein und Kohlendioxyd entwickelt sich reichlich. Nach halbstündigem Kochen verdünnte ich mit Wasser. Das ausgeschiedene Reactionsproduct wurde gut mit Wasser gewaschen und stellt eine gelbe, etwas harzige Masse dar. Es wurde in Eisessig gelöst. Aus dieser Lösung scheiden sich zunächst harzige Producte ab. Entfernt man dieselben, so krystallisiren aus der Mutterlauge, besonders beim Ueberschichten mit Petroläther, schöne gelbe Krystalle aus, welche in ihrer Form und ihrem Schmelzpunkt 204—205° völlig mit dem oben beschriebenen Doppeläther übereinstimmen.

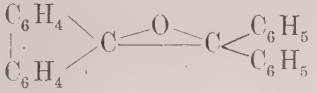
b) Reduction mit Jodwasserstoff.

1 g Substanz wurden mit 5 cbc Jodwaserstoff vom spec. Gewicht 1,87 und 15 cbc Eisessig im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbadé 8—10 Stunden erhitzt. Das Reactionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit schwefliger Säure entfärbt. Dabei erhielt ich einen hellgelben unlöslichen Körper, welcher sich nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen leicht in Benzol löste. Durch Alkohol schied sich aus dieser Lösung ein weisser Körper in feinen Nadeln aus, welche bei 202° schmelzen und den oben beschriebenen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ darstellen.

k) Diphenylmethylendiphenylenmethylenäther



mit dem Schmelpunkt 175° und Diphenyldiphenylenäthylenoxyd



mit dem Schmelzpunkt 155°.

Als zweites Product der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Benzilsäure hat Matz eine Säure erhalten, welche beim Behandeln der Lösung des Rohproductes in Benzol mit wässerigem Alkali in Form ihres in Wasser leicht löslichen Kaliumsalzes in Lösung geht. Diese Säure fällt aus den alkalischen Lösungen durch verdünnte Mineralsäuren als ein amorphes Pulver aus und lässt sich durch Lösung in den verschiedensten Lösungsmitteln nicht krystallisirt erhalten. Durch fractionirte Fällung ist es Matz gelungen, eine weisse Säure zu erhalten, welche sich beim Analysiren jedoch als noch nicht völlig rein erwies. Die Zahlen, welche Matz durch die Analyse der Säure erhielt, berechtigten ihn dennoch, für dieselbe die ungefähre Formel $C_{27}H_{18}O_3$ aufzustellen. Ich habe auf die Reinigung sowie auf das Analysiren der Säure verzichtet und bin gleich zur Oxydation derselben übergegangen. Matz hat auch diese Oxydation schon ausgeführt und hat dabei ein bei 175° schmelzendes Oxydationsproduct erhalten, welches demjenigen aus dem Lactid entstandenen bei 204—205° schmelzenden isomer zu sein scheint. Ich habe die Oxydation mittelst Chromsäure in Eisessiglösung zunächst auch bei dieser Säure angewandt, die Ausbeuten des gelben Doppeläthers, so will ich das Oxydationsproduct auch hier nennen, sind jedoch so gering, auch scheint die Säure zum Theil nicht so leicht angegriffen, zum Theil viel weiter oxydirt zu

werden, dass ich es vorzog, meinen Bedarf an Doppeläther damit zu decken, dass ich, die Eigenschaft der Säure, sich an der Luft in alkalischer Lösung freiwillig zu oxydiren, benutzend, einfach die alkalische Lösung der Säure, sowie ich sie beim Schütteln der Benzollösung des Rohproductes erhielt, im offenen Kolben stehen liess. Dabei fand ich, dass ein Zusatz von Aether die Oxydation beschleunigt. Das aus der Lösung ausgeschiedene Oxydationsproduct lässt sich durch Filtriren schlecht von der Lösung wegen seiner feinen Vertheilung trennen. Ich habe deshalb die Lösung mit Benzol unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt; dabei nimmt das Benzol den Doppeläther vollständig auf und nach dem Abdestilliren des Benzols bleibt der Doppeläther krystallinisch zurück. Man reinigt denselben durch Lösen in siedendem Alkohol oder Eisessig. Am schönsten krystallisirt erhält man auch diesen Doppeläther, wenn man seine Lösungen in Eisessig oder Alkohol während des Kochens nach und nach mit Wasser versetzt. Dabei fällt er in goldgelben schönen Blättchen aus, die bei 175° schmelzen und sich mit conc. Schwefelsäure intensiv carminroth färben. Matz hat die Isomerie dieses bei 175° schmelzenden Doppeläthers mit dem bei 204—205° schmelzenden, aus dem Lactid gewonnenen festgestellt, indem seine Zahlen beim Verbrennen desselben sehr gut auf die Formel $C_{26}H_{18}O_2$ passen. Dieselbe verlangt für C = 86,18 %, für H = 4,97 %. Matz fand:

	I.	II.	III.
C =	85,96 %	86,16 %	85,89 %.
H =	5,03 %	5,05 %	4,97 %.

Ich habe deshalb den Doppeläther nicht verbrannt, zumal da ich später Gelegenheit fand, den aus dem Aethylenoxyd durch Oxydation zurück gewonnenen Doppeläther durch Analyse zu identificiren, wobei ich zu denselben Zahlen gelangt bin.

Matz hat diesen Doppeläther durch Jodwasserstoff

bei hoher Temperatur in Fluoren und Diphenylmethan reducirt resp. gespalten. Es ist mir gelungen, durch vorsichtig geleitete Reduction ein bei 155° schmelzendes Aethylenoxyd und einen bei 142° schmelzenden Kohlenwasserstoff als Zwischenproducte zu erhalten.

Das Aethylenoxyd wurde auf folgende Weise erhalten. 6 g Doppeläther wurden in Eisessig gelöst und dieser Lösung 10 cbc wässerige Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,87 zugesetzt. Es tritt sofort Dunkelfärbung ein. Es wird etwa eine Stunde lang gekocht. Hierbei scheiden sich aber keine gelben Krystalle während des Kochens aus, wie es bei dem vom Lactid herstammenden Aethylenoxyd der Fall war. Es wird deshalb mit Wasser in der Hitze verdünnt, bis eine eben beginnende und dann wieder verschwindende Trübung erfolgt. Beim Erkalten scheiden sich dann gelbe Nadeln aus, welche sich mit conc. Schwefelsäure nicht mehr roth färben und bei 155° schmelzen. Nach beendigter Krystallisation werden die Krystalle von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt und auf dem Filter mit wässeriger schwefliger Säure vom anhaftenden Jod befreit. In den Mutterlaugen entsteht durch Verdünnen mit Wasser ein kaum nennenswerther Niederschlag. Es ist also das Aethylenoxyd fast quantitativ ausgeschieden. Am besten reinigt man es durch Auflösen in wenig Benzol und Versetzen der sauber filtrirten Benzollösung mit viel Alkohol. Es scheiden sich daraus bald gelbe Nadeln ab mit dem Schmelzpunkt 155°, welche das Aethylenoxyd darstellen. Dasselbe ist in Benzol, Chloroform sehr leicht, schwerer in Eisessig und am schwersten in Alkohol löslich. Es bleibt, mit conc. Schwefelsäure verrieben, farblos, giebt man dazu aber einen Tropfen rauchender Salpetersäure, so färbt es sich dunkelblauviolett, besonders sehen die Krystalle unter dem Mikroskope prachtvoll dunkelblau aus. Die Analyse des Aethylenoxyds ergab für die angenommene Formel gute Zahlen.

I. 0,214 g Substanz gaben verbrannt:
0,7043 g CO_2 = 0,192818 g C = 90,10 % C.
0,1008 g H_2O = 0,0112249 g H = 5,24 % H.

II. 0,2173 g Substanz gaben verbrannt:
0,7164 g CO_2 = 0,195378 g C = 89,91 % C.
0,1022 g H_2O = 0,011382 g H = 5,23 % H.

III. 0,2386 g Substanz gaben verbrannt:
0,7868 g CO_2 = 0,214588 g C = 89,93 % C.
0,1161 g H_2O = 0,012931 g H = 5,41 % H.

Berechnet für: $C_{26}H_{18}O$			Gefunden: I.	II.	III.
C_{20} =	311,22 =	90,17	90,10 %	89,91 %	89,93 %
H_{18} =	18 =	5,21	5,24 %	5,23 %	5,41 %
O =	15,96 =	4,62	—	—	—
	345,18	100,00.			

Es scheint dieses Aethylenoxyd das einfache Molekulargewicht zu besitzen, und vielleicht liegt darin auch seine Aehnlichkeit mit dem höchstwahrscheinlich doppelmolekularen Aethylenoxyd, welches dem Lactid angehört. Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach Raoult, mit Benzol als Lösungsmittel, mit der Constanten 49 ausgeführt.

P = 0,3997
L = 36,33
C = 0,157
M = 343

Berechnet für $C_{26}H_{18}O$:	Gefunden:
345,18.	343.

Ein Oxydationsversuch führte das Aethylenoxyd in den entsprechenden Doppeläther zurück. 2 g Aethylenoxyd wurden in Eisessig gelöst und dann 2 g Chromsäure in Eisessiglösung zugegeben, und diese Mischung wird etwa eine halbe Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Es tritt sofort Grünfärbung ein, also ein Zeichen der Oxydation. Die grüne Lösung wird in der Hitze bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Es scheiden sich darauf schillernde gelbe Blättchen aus,

welche bei 175° nach dem Auswaschen mit verdünntem Eisessig und dann mit verdünntem Alkohol schmelzen, sich mit conc. Schwefelsäure intensiv carminroth färben und somit den Doppeläther darstellen, aus welchem das Aethylenoxyd durch Reduction entstanden ist.

Ich erhielt bei der Analyse die für die Formel des Doppeläthers stimmenden Zahlen.

0,1588 g Substanz gaben verbrannt:

0,5013 g CO_2 = 0,136722 g C = 86,09 % C.

0,0733 g H_2O = 0,008163 g H = 5,14 % H.

Berechnet für $C_{26}H_{18}O_2$:	Gefunden:
C = 86,18 %	86,09 %
H = 4,97 %.	5,14 %.

l) Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ vom Schmp. 142°.

Diesen Kohlenwasserstoff erhielt ich als zweites Zwischenglied zwischen dem Doppeläther und den Spaltungsproducten Fluoren und Diphenylmethan, wenn ich das eben beschriebene Aethylenoxyd mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 120—130° erhitzte. 1 g Aethylenoxyd wurden mit 10 cbcm rauchender wässeriger Jodwasserstoffsäure auf 120—130° etwa 6 Stunden im geschlossenen Rohr erhitzt. Es herrscht kein Druck beim Oeffnen in der Röhre. Der Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt und mit wässeriger schwefliger Säure entfärbt. Es bleibt eine hellgelbe klebrige Masse zurück, welche deutlich nach Flouren und Diphenylmethan riecht, welche stets als Nebenproducte bei der Reaction entstanden. Die Masse wird, nachdem Fluoren und Diphenylmethan durch Behandeln derselben mit Wasserdämpfen entfernt sind, in siedendem Alkohol gelöst. Aus der Lösung scheiden sich feine weisse Nädelchen ab, welche bei 142° schmelzen und einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ darstellen. Diese Nädelchen lassen sich am besten aus siedendem Alkohol um-

krystallisiren, da sie beträchtlich leichter löslich in demselben sind als der Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 202°. Die Nädelchen lösen sich leicht in Benzol, Chloroform, weniger leicht in siedendem Eisessig und Alkohol. Da ich diesen Kohlenwasserstoff erst zum Schlusse meiner Arbeit erhielt, so habe ich weitere Versuche mit demselben nicht angestellt.

Ich fand bei der Analyse für die aufgestellte Formel $C_{26}H_{20}$ passende Zahlen.

0,1511 g Substanz gaben verbrannt:

0,5194 g CO_2 = 0,141659 g C = 93,75 % C.

0,0859 g H_2O = 0,009566 g H = 6,33 % H.

Berechnet für $C_{26}H_{20}$:	Gefunden:
C = 93,96 %	93,75 %
H = 6,03 %.	6,33 %.

Ich will nicht versäumen, auf die Aehnlichkeit aufmerksam zu machen, welche dieser Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 142° mit dem Diphenylenphenylmethan $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CHC_6H_4$ hat; das Diphenylenphenylmethan entsteht am besten nach Behr[1] durch Destillation von Baryumbenzoat, und auch nach Schwarz[2] beim Destilliren von Bromtriphenylmethan $(C_6H_5)_3CBr$. Das Diphenylenphenylmethan krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 145° schmelzen und in Benzol und Chloroform leicht löslich sind. Es wird durch Jodwasserstoff bei 200° nicht verändert und giebt oxydirt Benzoylbenzoësäure. Es wäre nach diesem Verhalten auch bei dem von mir gefundenen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 142° zu suchen. Es gehören dazu aber grössere Mengen, als ich sie unter Händen hatte.

[1] Berl. Ber. **5**, 971, vergl. auch Kekulé Franchimont B. **5**, 912.

[2] Berl. Ber. **14**, 152.

m) Verbindung $C_{54}H_{34}O_6$ vom Schmelzp. 256°.

Diese Verbindung haben bereits Klinger und Standke dadurch erhalten, dass sie das Rohproduct der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Benzilsäure mit kaltem Aceton behandelten. Die bei 256° schmelzende Verbindung blieb hierbei ungelöst und konnte durch Umkrystallisiren aus heissem Aceton gereinigt werden. Sie färbt sich mit conc. Schwefelsäure nicht mehr roth; besonders ausgezeichnet ist sie dadurch, dass sie durch äthylalkoholisches Kali in eine bei 237° schmelzende Säure übergeht. In seiner Dissertation giebt Standke für die bei 256° schmelzende Substanz drei Analysen an, die unter sich recht gut übereinstimmen; im Mittel hat er 84,53 % C und 4,55 % H gefunden. Standke leitet daraus eine Formel $C_{21}H_{13}O_2$ resp. $C_{42}H_{26}O_4$ ab und glaubt hiernach, diese Substanz sei durch Condensation mehrerer Moleküle Benzilsäure unter Wasserverlust, aber ohne Abspaltung von Kohlenoxyd entstanden. Für die Säure gelangt er zur Formel $C_{27}H_{20}COOH$. Matz, der sich auch mit der Untersuchung dieser Substanz beschäftigte, kam zu analytischen Ergebnissen, die von denen Standke's etwas abweichen. Für die bei 256° schmelzende Substanz erhielt er im Mittel aus 6 unter einander recht gut übereinstimmenden Analysen 83,36 % C und 4,49 % H. Der Wasserstoffgehalt ist derselbe wie nach Standke, der Kohlenstoffgehalt circa ein Procent geringer. Die Analysen von Matz für die Säure stimmen dagegen mit denen von Standke überein. Matz schliesst aus seinen Analysen auf die Formel $C_{27}H_{18}O_3$ (resp. $C_{54}H_{36}O_6$) für die bei 256° schmelzende Verbindung, wonach sie mit dem eingangs beschriebenen Lactid isomer sein müsste. Er hat ferner festgestellt, dass sie beim andauernden Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (15—16 Stunden auf 160°) in Diphenylmethan, Diphenyl- und Diphenylenessigsäure gespalten wird,

also wesentlich in gleicher Weise wie das Lactid, nur das hier noch Diphenylessigsäure auftritt.

Ich selbst habe diese Substanz aus den Benzollösungen des Rohproductes gewonnen, nachdem sie mit Wasser und verdünnter Kalilauge behandelt worden waren. Dampft man sie ein, so hinterbleibt die fragliche Substanz in Form einer bräunlich gefärbten krystallinischen Masse, die durch Behandeln mit kaltem Alkohol schon ziemlich entfärbt werden kann. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Mischungen von Benzol und Alkohol, oder durch wiederholtes Ausfällen der Benzollösungen mit Alkohol, gewann ich die Substanz mit den Eigenschaften, die schon Standke und Matz angegeben haben. Beim langsameren Krystallisiren entstehen sehr schön klare, glänzende Prismen mit abgestumpften Endflächen; den Schmelzpunkt fand auch ich bei 256°. Meine Analysen stimmen recht gut mit denen von Matz überein; besser wie auf die Formel $C_{54}H_{36}O_6$ passen sie für die um zwei Wasserstoffatome ärmere $C_{54}H_{34}O_6$.

I. 0,2178 g Substanz gaben verbrannt:
0,6672 g CO_2 = 0,181964 g C = 83,54 % C.
0,0926 g H_2O = 0,010317 g H = 4,37 % H.

II. 0,2322 g Substanz gaben verbrannt:
0,7111 g CO_2 = 0,194207 g C = 83,63 % C.
0,0976 g H_2O = 0,010867 g H = 4,68 % H.

Berechnet für:

$C_{54}H_{36}O_6$			$C_{54}H_{34}O_6$		
C_{54} =	646,38	= 83,06	C_{54} =	646,38	= 83,29
H_{36} =	36	= 4,62	H_{34} =	34	= 4,37
O_6 =	95,76	= 12,30.	O_6 =	95,76	= 12,33.

Gefunden:

nach Matz im Mittel aus 6 Analysen:	nach mir: I.	II.
C = 83,36	83,54	83,63
H = 4,49.	4,37	4,68.

Herr Professor Klinger hat mir noch die Ergebnisse

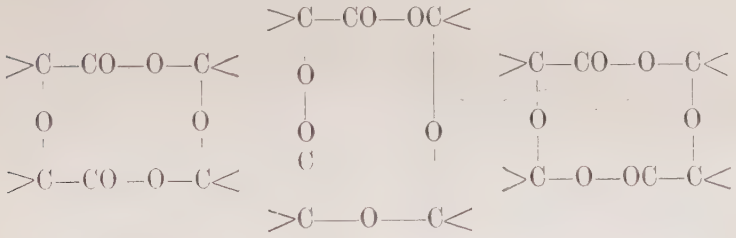
von 2 Analysen dieser Substanz zur Verfügung gestellt, die zur Zeit der Standke'schen Arbeiten ausgeführt wurden und gleichfalls mit den von Matz und mir ausgeführten übereinstimmen:

I. 0,1209 g Substanz gaben verbrannt:
0,3705 g CO_2 = 0,10105 g C = 83,58 % C.
0,0552 g H_2O = 0,06147 g H = 5,08 % H.

II. 0,1289 g Substanz gaben verbrannt:
0,3934 g CO_2 = 0,10729 g C = 83,23 % C.
0,0573 g H_2O = 0,006381 g H = 4,95 % H.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{54}H_{36}O_6$	$C_{54}H_{34}O_6$	I.	II.
C =	83,06	83,29	83,58	83,23
H =	4,62	4,37.	5,08	4,95.

Der Kohlenstoff stimmt auch hier besser zu der Formel $C_{54}H_{34}O_6$ als zu $C_{54}H_{36}O_6$, der Wasserstoff ist beide Male höher wie bei Matz und mir ausgefallen. Nach all diesem scheint diese Verbindung eine ähnliche Constitution zu besitzen wie das früher beschriebene Lactid; auch in ihr ist einer der Ringe



enthalten, verbunden mit 6 Phenylen- und 2 Phenylgruppen, während im Lactid 4 Phenylen- und 4 Phenylgruppen sich befinden.

Ich habe auch eine Molekulargewichtsbestimmung dieser Substanz ausgeführt; obgleich das Ergebniss keineswegs sehr befriedigend ist, so spricht es doch immer mehr zu Gunsten der Formel $C_{54}H_{34}O_6$, als der um die Hälfte kleineren.

Die Bestimmung wurde nach Raoult in Benzol mit der Constanten 49 ausgeführt:

P = 0,3024
L = 33,22
C = 0,119
M = 601

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{27}H_{17}O_3$	$C_{54}H_{34}O_6$	
388	776.	601.

Da mir von dieser Substanz nur 30 g zur Verfügung standen, im günstigsten Falle gehen 5 Procent der Benzilsäure in sie über, so glaubte ich, es sei besser, die schon vorhandenen Angaben von Standke und Matz über die Verwandlung durch alkoholisches Kali zu prüfen, als wie diese immerhin sehr schwer zu beschaffende Substanz für ganz neue Reactionen zu verwenden.

n) Säure $C_{27}H_{20}O_2$ vom Schmelzpunkt 237°. Diphenyldiphenylenpropionsäure

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!C(C_6H_5)_2COOH.)$$

7,5 g der bei 256° schmelzenden, soeben beschriebenen Substanz wurden fein gepulvert mit 150 cbcm Aethylalkohol am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und nach und nach eine Lösung von 7,5 g Kalihydrat in 25 cbcm Alkohol eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelviolett bis weinroth und die bei 256° schmelzende Verbindung geht allmählich in Lösung, während sich gleichzeitig ein weisses Kalisalz abscheidet.

Ich habe so lange erhitzt, bis die Farbe der Lösung ins hellgelbe übergegangen war, d. h. ungefähr 4 bis 5 Stunden. Nun wurde der Alkohol abdestillirt, es hinterblieb eine grünlich gefärbte Krystallmasse, die sich bei Zutritt von Luft sofort gelb färbt und insofern an die alkalische Lösung eines Chinhydrons erinnert. Ich habe versucht, die Krystallmasse mit Aether zu extrahiren.

um auf diese Weise das Kaliumsalz der Säure zu reinigen; ich machte dabei aber die Erfahrung, dass ein grosser Theil dieses Salzes sich in Aether auflöst. Am besten ist es, das nach dem Abdestilliren des Alkohols Hinterbleibende in Wasser zu lösen, die trübe Lösung mit Salzsäure anzusäuren und mit Sodalösung eben wieder alkalisch zu machen. Nun zieht man die Flüssigkeit mehrmals mit Aether aus; die klar gewordene wässerige Lösung wird zum Vertreiben des in ihr gelösten Aethers erwärmt und dann mit Mineralsäuren angesäuert. Aus dem gelb gefärbten Aether konnte ich neben etwas gelöstem Kaliumsalz nur noch Diphenylenketon gewinnen, welches durch sein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 147° identificirt wurde. Denselben Schmelzpunkt hatte auch das aus Diphenylenketon auf gleiche Weise, d. h. Lösen in Eisessig und Erhitzen mit einigen Tropfen Phenylhydrazin, erhaltene Phenylhydrazon.

Die Säure scheidet sich in weissen, schnell krystallinisch werdenden Flocken ab.

Zur Reinigung habe ich die Säure aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und sie derart in weissen schillernden Blättchen vom Schmelzpunkt 237° erhalten. Auch aus Benzol lässt sich die Säure gut umkrystallisiren, man erhält sie daraus in grossen klaren Tafeln.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen.

I. 0,2017 g Substanz gaben verbrannt:

0,6343 g CO_2 = 0,172992 g C = 85,77 % C.

0,0994 g H_2O = 0,011069 g H = 5,48 % H.

II. 0,2152 g Substanz gaben verbrannt:

0,677 g CO_2 = 0,18464 g C = 85,79 % C.

0,1034 g H_2O = 0,011515 g H = 5,35 % H.

Berechnet für:		für:	
$C_{27}H_{20}O_2$		$C_{28}H_{21}O_2$	
C_{27} = 323,19	= 86,17	C_{28} = 335,16	= 86,36
H_{20} = 20	= 5,32	H_{21} = 21	= 5,41
O_2 = 31,92	= 8,50	O_2 = 31,92	= 8,22
375,11	99,99.	388,08	99,99.

Gefunden:

	I.	II.
C =	85,77 %	85,79 %
H =	5,48 %.	5,35 %.

Die älteren Analysen ergaben folgende Resultate:

Berechnet für:		nach Standke:	
$C_{27}H_{20}O_2$	$C_{28}H_{21}O_2$	I.	II.
C = 86,17 %	86,33 %	85,96 %	86,30 %
H = 5,32 %	5,41 %.	5,47 %	5,37 %.

nach Matz:

	I.	II.
C =	85,71 %	85,80 %
H =	5,31 %.	5,36 %.

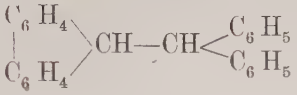
Die Analysen sprechen demnach alle besser für die Formel $C_{27}H_{20}O_2$, als für die von Standke aufgestellte $C_{28}H_{21}O_2$. Auch die von diesem ausgeführten Analysen des Silbersalzes stimmen mit den von der neuen Formel verlangten ganz gut überein:

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{27}H_{19}O_2Ag$	$C_{28}H_{20}O_2Ag$	I.	II.	III.
C = 67,08 %	67,74 %	67,65 %	—	—
H = 3,94 %	4,04 %	4,37 %	—	—
Ag = 22,34 %	21,74 %		21,59 %	21,65 %.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die bei 256° schmelzende Substanz entstehen demnach die Säure $C_{26}H_{19}COOH$ und Diphenylenketon resp. dessen Reductionsproduct. Von dem vermuthlichen Verlauf dieser Reaction soll weiter unten die Rede sein.

a) Reduction der Säure mit Jodwasserstoff. Diese hat bereits Matz ausgeführt. Ich habe seine Versuche wiederholt und bestätigt gefunden. 2 g Säure wurden mit 10 cbcm Jodwasserstoffsäure (wässerig spec. Gew. 1,87) auf 120° bis 140° erhitzt etwa 6—8 Stunden lang. Beim Oeffnen der Röhre merkte auch ich, dass etwas Kohlenoxyd entstanden war. Der mit Wasser verdünnte, mit schwefliger Säure entfärbte Röhreninhalt,

weisse Kryställchen, wurde abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt. Derart gewann ich den bei 217° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der nach sogleich zu beschreibenden Versuchen das symmetrische Diphenyldiphenylenäthan



sein dürfte.

b) Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat. Einen Einblick in die Constitution der Säure erhielt ich, als ich sie in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirte. Ich habe auf folgende Weise verfahren. Die Säure wurde in stark verdünnter Kalilauge aufgelöst. In die auf dem Wasserbad erwärmte Lösung gab ich nach und nach 1procentige Kaliumpermanganatlösung, bis deren Farbe auch bei längerem Erwärmen nicht mehr verschwand. Dies geschah, wenn auf 1 g Säure 60 cbcm Permanganatlösung verbraucht worden waren. Die noch warme Lösung, welche nach Benzophenon roch, wurde von dem Magansuperoxydhydrat, dem ein weisses Pulver beigemischt war, getrennt, der Niederschlag wurde mit warmem Wasser ausgewaschen. Als ich die wässerigen Filtrate mit Wasserdampf destillirte, ging Benzophenon über, welches auf übliche Weise herausgearbeitet und als solches erkannt wurde.

Den braunen Rückstand zog ich, nachdem er getrocknet worden war, mit Benzol oder Aether aus.

Ich erhielt so intensiv citronengelbe Lösungen, die beim Verdunsten reinweisse Krystallnadeln hinterliessen. Als ich diese in einem heissen Gemisch von Benzol und Alkohol auflöste, krystallisirten zuerst ganz schwach gelbliche gefärbte Tafeln, nachher, in der Kälte, lange gelbliche Nadeln. Die Nadeln wurden an der Luft sofort weiss, sie schmolzen, ebenso wie die Tafeln, bei 223° zu einer intensiv gelben Flüssigkeit. Die Nadeln bestehen

aus einer Benzolverbindung des zu Grunde liegenden Körpers; ohne Benzol, in der Wärme scheidet sich dieser stets in Tafeln aus.

Auch die Lösungen in Eisessig und in Chloroform sind intensiv gelb; aus beiden erhielt ich die Substanz in rein weissen feinen Nadeln stets vom Schmelzpunkt 223°.

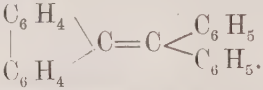
Die Analyse zeigte, dass hier ein Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ vorliegt.

0,2128 g Substanz gaben verbrannt:
0,7363 g CO_2 = 0,200812 g C = 94,36 % C.
0,1084 g H_2O = 0,012075 g H = 5,67 % H.

Berechnet für: $C_{26}H_{18}$		Gefunden:
C_{26} = 311,22	= 94,53	94,36 %
H_{18} = 18	= 5,46	5,67 %.
329,22	99,99.	

Ich betrachte diesen Kohlenwasserstoff als

Diphenyldiphenylenäthylen



Durch Natriumamalgam oder Natrium in alkoholischer Lösung, leichter und glatter durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120°, wird er in den Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 217° verwandelt, der auch direct aus der Säure durch Jodwasserstoff entsteht, und den ich schon vorhin als symmetrisches Diphenyldiphenylenäthan bezeichnet habe. Eine Analyse, mit derart gewonnener Substanz ausgeführt, bestätigt die Formel $C_{26}H_{20}$.

0,1575 g Substanz gaben verbrannt:
0,5415 g CO_2 = 0,147686 g C = 93,76 % C.
0,0888 g H_2O = 0,009889 g H = 6,27 % H.

Berechnet für: $C_{26}H_{20}$	Gefunden:
C = 93,96 %	93,76 %
H = 6,03 %.	6,27 %.

Dieser Kohlenwasserstoff geht seinerseits, wenn er über Bleioxyd destillirt wird, in das bei 223° schmelzende Diphenyldiphenylenäthylen über. Hierdurch unterscheidet er sich sehr von dem isomeren, bei 202° schmelzenden, den ich oben beschrieben und auch als Diphenyldiphenylenäthan bezeichnet habe; und gerade aus diesem Grunde glaube ich, dass in dem bei 217° schmelzenden das symmetrische Diphenyldiphenylenäthan, in dem anderen vielleicht das unsymmetrische vorliegt.

In den beiden Kohlenwasserstoffen, die ich aus der Säure $C_{27}H_{20}O_2$ erhalten habe, würden demnach die Mittelglieder zwischen dem Tetraphenyläthan und tetraphenylenäthan resp. äthylen vorliegen, und ich will, unter dieser Voraussetzung, einige charakteristische Eigenschaften dieser 6 Kohlenwasserstoffe in folgender Tabelle zusammenstellen.

$(C_6H_5)_2C_2H_2$	$C_2H_2(C_6H_5)_2(C_6H_4)_2$	$C_2H_2(C_6H_4)_4$
farblose Nadeln,	weisse Nadel,	weisse Nadeln,
Schmelzpunkt 209°.	Schmelzpunkt 217°.	Schmelzpunkt 243°.
$C_2(C_6H_5)_4$	$C_2(C_6H_5)_2(C_6H_4)_4$	$C_2(C_6H_4)_4$
farblose resp.	gelbliche Krystalle,	rothe Krystalle,
weisse Krystalle,	giebt intensiv gelbe Lösung,	
Schmelzpunkt 221°.	Schmelzpunkt 223°.	Schmelzpunkt 187°.

Man sieht, dass der allmähliche Eintritt von C_6H_4 Gruppen an Stelle der C_6H_5 Gruppen einen regelmässig bleibenden Einfluss nicht hat; nur bei den Aethylenderivaten macht sich in der Färbung eine Steigerung bemerkbar.

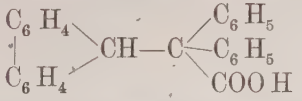
c. Destillation der Säure $C_{27}H_{20}O_2$ für sich. 1 g der Säure wurde in einem kleinen, aus einem Reagenscylinder hergestellten, retortenähnlichen Destillationsgefäss über freier Flamme vorsichtig destillirt. Sobald die Temperatur den Schmelzpunkt der Säure überstieg, entwickelten sich Kohlendioxyd und Dämpfe, welche nach Diphenylmethan rochen. Das Destillat sah röthlichgelb aus und erstarrte zum Theil krystallinisch. Es wurde mit

Wasserdämpfen behandelt, wobei Diphenylmethan und Fluoren übergingen; zurück blieb ein röthliches Harz, aus dem krystallisirende Körper nicht erhalten werden konnten. Aus dem darüberstehenden Wasser schied sich beim Erkalten und besonders nach dem Eindampfen eine geringe Menge einer Säure in langen weissen Nadeln ab, die nach ihrem Schmelzpunkte 145° und dadurch, dass sie beim Erhitzen Diphenylmethan gab, als Diphenylessigsäure gekennzeichnet war.

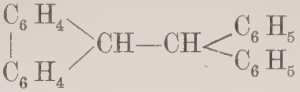
d) Destillation der Säure mit Natronkalk. Schliesslich habe ich die Säure der Destillation mit Natronkalk unterworfen, wobei schon Matz einen bei 220° bis 223° schmelzenden nicht näher untersuchten Kohlenwasserstoff angiebt. 0,5 g Säure mischte ich innig mit 10 g Natronkalk und erhitzte dieses Gemisch in einem Kölbchen mit gebogenem, erweitertem Abflussrohr. Im ersten Moment entstehen röthliche Dämpfe, welche nach Diphenylmethan riechen. Das Destillat erstarrt sofort; im flüssigen Zustande ist es citronengelb. Dasselbe wurde in Benzol gelöst und mit Alkohol verdünnt. Es krystallisirt beim Erkalten im Kohlenwasserstoff in hellgelben Nadeln aus, die bei 223° zu einer intensiv citronengelben Lösung schmelzen. Dieser Kohlenwasserstoff zeigt sich identisch mit demjenigen, welchen ich, wie oben beschrieben, bei der Oxydation der Säure in alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung erhalten habe. Aus den Mutterlaugen wurde das Benzol abgedampft, der zurückbleibende Alkohol mit Wasser verdünnt. Es schieden sich dabei weisse glänzende Blättchen ab, die bei 112° schmelzen und so Fluoren darstellen. Bei der Destillation der Säure mit Natronkalk ist also neben Fluoren und vielleicht auch Diphenylmethan das oben beschriebene Diphenyldiphenylenäthylen entstanden. Ich habe versucht, an das Aethylen durch Addition von Brom das Aethylenbromid darzustellen, allein beim Behandeln des Diphenylendiphenyläthylens mit Brom in Chloroformlösung entwickelten sich reichlich Dämpfe von

Bromwasserstoff. Es tritt hierbei also auch Substitution auf. Weiter habe ich die Reaction nicht verfolgt.

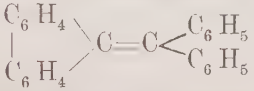
Die Zusammensetzung und die soeben beschriebenen Umwandlungen der Säure lassen sich recht befriedigend erklären, wenn man sie als Diphenyldiphenylenpropionsäure betrachtet, ihr also die Formel



giebt. Bei der Reduction mit Jodwasserstoff würde eine solche Säure glatt in den Kohlenwasserstoff



übergehen; dass bei der Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat daraus der ungesättigte Kohlenwasserstoff



sich bildet, ist gleichfalls leicht einzusehen. Das Auftreten von Fluoren, Diphenylmethan und Diphenylessigsäure bei der Destillation der Säure für sich würde ebenfalls eine genügende Erklärung finden. Nur das Auftreten von Diphenyldiphenylenäthylen an Stelle des zu erwartenden Diphenyldiphenylenäthans beim Erhitzen der Säure mit Natronkalk würde noch weiterer Aufklärung bedürfen.

Anhang.

Ueber eine bei der Darstellung von Benzoin entstehende Verbindung $C_{15}H_{11}NO_2$.

Bevor ich diese Verbindung, ihre Entstehung und Eigenschaften beschreibe, muss ich vorausschicken, dass diese Substanz nur dann entsteht, wenn nach der Zinke'schen Vorschrift[1] die Benzoïnmutterlaugen das zweite Mal mit Cyankalium erhitzt werden. Die zweite Ausbeute an Benzoïn durch Kochen mit neuem Cyankalium ist ja sehr gering, es wird die Operation deshalb meistens unterlassen.

Werden die Benzoïnmutterlaugen nach der zweiten Behandlung mit Cyankalium der Destillation unterworfen, dann wird die anfangs gelbe klare Lösung trübe, es scheidet sich dabei Benzaldehyd und ein harziges Product aus. Es wird so lange abdestillirt, bis reichlich Benzaldehyd mit übergeht. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt angesäuert, indem man entweder Kohlendioxyd einleitet, oder mit Mineralsäuren übersättigt. Das Einleiten von Kohlendioxyd hat den Vortheil, dass nur der gleich zu beschreibende Körper, nicht aber Benzoësäure mit ausfällt, es nimmt diese Operation aber sehr viel Zeit in Anspruch, deshalb kann man der grösseren Leichtigkeit

[1] Ann. **198**, 151.

halber mit Mineralsäuren ansäuren. Die Benzoësäure, welche dadurch mit ausfällt, und welche in grosser Menge als Nebenproduct entsteht, kann auf leichte Weise von der Verbindung getrennt werden. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und getrocknet. Behandelt man denselben dann mit Aether, so sieht man bald, dass ein in Aether sehr schwer löslicher Körper zurück bleibt, während Benzoësäure, Benzaldehyd und harzige Producte leicht in Lösung gehen. Ich erhielt aus Mutterlaugen, welche von der Benzoïndarstellung aus 2 k Benzaldehyd herstammten, auf diese Weise 45 g mit Aether gewaschenes Rohproduct. Man kann die Substanz leicht durch Umkrystallisiren in Alkohol reinigen, in welchem sie sich rein sehr schwer löst. Aus einer Lösung in Benzol scheidet sich die Substanz pulverförmig ab. Aus Alkohol sowie aus Alkohol und Benzol krystallisirt sie in feinen, weissen Nadeln, welche bei langsamem Erwärmen bei 180° anfangend eine Zersetzung erlitten, während sie bei schnellem Erwärmen glatt bei 207° zu einer klaren Lösung schmelzen, die etwas unter 200° sofort wieder fest wird.

Diese Substanz ist keine Säure, enthält aber eine Hydroxylgruppe, welche phenolartig reagirt, und löst sich in Natronlauge und Kalilauge zu einem Natrium- resp. Kaliumsalz auf, wird aber schon durch Kohlendioxyd aus dieser Verbindung ausgeschieden. Diese Salze sind in Wasser leicht löslich, krystallisiren aus concentrirter Natron- resp. Kalilauge in feinen glänzenden Nadeln. Mit Ammoniak verbindet sich die Substanz ebensowenig wie mit Natriumcarbonat, sie löst sich in Lösungen der beiden nach längerem Kochen nur soviel, als sich auch von der Substanz in Wasser löst.

Die Prüfung der Substanz auf Stickstoff wurde wie folgt ausgeführt: 2 g Substanz wurden mit 20 g Kalihydrat und 40—50 cbc Wasser am Rückflusskühler etwa 6—8 Stunden lang gekocht. Es geht dabei Ammoniak fort, welches durch feuchtes Mercuronitratpapier nach-

gewiesen wurde. Die Reactionsflüssigkeit wurde filtrirt. Dem Filtrat konnte durch Aether kaum etwas entzogen werden. Dasselbe wurde nach Abdunsten des Aethers angesäuert; es schied sich ein weisses Pulver, welches, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, durch seinen Schmelzpunkt 205° als unveränderte Substanz erkannt wurde. Das saure Filtrat wurde mit Aether ausgezogen. Nach Abdunsten des Aethers erhielt ich einen weissen Rückstand, welcher sich in wässerigem Ammoniak löste, sich durch Salzsäure wieder ausschied, bei 142° schmolz und sich mit concentrirter Schwefelsäure roth färbte. Es war also als Nebenproduct Benzilsäure entstanden, was sich leicht erklärt, da sich, wie ich gleich zeigen werde, das Condensationsproduct zusammensetzt aus Benzil und Cyanwasserstoff.

Auch durch Schmelzen mit metallischem Natrium und Kochen mit Ferro und Ferrisalz erhielt ich durch nachheriges Ansäuren sehr schön die Berlinerblau-Reaction.

Die Substanz enthält also Stickstoff und giebt, mit Kalilauge erhitzt, Ammoniak und Benzilsäure.

Es konnte nun vermuthet werden, das erhaltene Condensationsproduct sei identisch mit dem Körper, welchen Zinin[1] durch Erhitzen von Mandelsäureamid und Benzaldehyd im Rohr auf 130° erhalten hatte, nämlich mit Benzalmandelsäureamid $C_6H_5\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCON=CHC_6H_5$. Ich habe dasselbe dargestellt, um seine charakteristischen Eigenschaften kennen zu lernen. Es wurden molekulare Mengen Mandelsäureamid und Benzaldehyd im Rohr etwa 5—6 Stunden auf 130° erhitzt. Ich erhielt das Benzalmandelsäureamid als einen aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 194° glatt schmilzt, ohne sich zu zersetzen, sich in Natronlauge löst, aus dieser Lösung auf Zusatz von Mineralsäuren sofort unverändert wieder ausfällt. Wenn nun schon der Unterschied der Schmelzpunkte auf eine Verschiedenheit der

[1] Zeitschrift f. Chemie **1868**, 709.

beiden Substanzen hinwies, so war das Verhalten beider gegen rauchende Salpetersäure und beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr so ganz verschieden, dass an eine Identität des Benzalmandelsäureamids mit dem von mir aufgefundenen Condensationsproduct nicht mehr gedacht werden darf. Während nämlich das Benzalmandelsäureamid beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr in seine Componenten Benzaldehyd und Mandelsäureamid gespalten wird, erhielt ich bei der nämlichen Behandlung des Condensationsproductes ganz andere Zersetzungen, unter anderem eine bei 240° schmelzende Substanz, welche ich auch beim Lösen des Condensationsproductes in concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser erhalten hatte. Ich habe diese letztere Substanz nicht weiter untersucht. Der Geruch nach Benzaldehyd trat auch nicht auf. Rauchende Salpetersäure oxydirt das Benzalmandelsäureamid zu Körpern, welche sich in kalter Natronlauge leicht lösen und wahrscheinlich nitrirte Benzoësäuren sind. Auch der Geruch nach Benzaldehyd tritt vorübergehend auf. Das bei 207° schmelzende Condensationsproduct spaltet beim Kochen mit rauchender Salpetersäure glatt Benzil ab und zwar quantitativ, indem ich aus einem Gramm Condensationsproduct 0,8 g reines Benzil erhielt, welches mit alkoholischer Kalilauge die Benzilreaction, das ist eine beim Kochen allmählich verschwindende violette Färbung, gab. Geruch nach Benzaldehyd war auch bei dieser Reaction nicht aufgetreten.

Nach der glatten Oxydation des Condensationsproductes mit Salpetersäure kann dasselbe sowohl ein Derivat des Benzils als auch des Benzoïns sein, welch' letzteres im Entstehungszustande sofort weiter oxydirt werden würde.

Die Zahlen, welche ich bei der Verbrennung der Substanz erhalten habe, sprechen jedoch dafür, dass das Condensationsproduct durch Addition von Cyanwasserstoff aus Benzil entstanden ist.

I. 0,1752 g Substanz gaben verbrannt:
0,4876 g CO_2 = 0,132984 g C = 75,90 % C.
0,0826 g H_2O = 0,009198 g H = 5,25 % H.

II. 0,239 g Substanz gaben verbrannt:
0,6632 g CO_2 = 0,180874 g C = 75,67 % C.
0,1032 g H_2O = 0,011492 g H = 4,80 % H.

III. 0,1808 g Substanz gaben verbrannt:
0,5006 g CO_2 = 0,136534 g C = 75,51 % C.
0,081 g H_2O = 0,00902 g H = 4,98 % H.

IV. Stickstoffbestimmung:

0,619 g Substanz gaben verbrannt:

30,5 cbc N bei 750,338 mm wahrem Barometerstand bei 13 ° C = 5,83 % N.

V. Stickstoffbestimmung:

0,1334 g Substanz gaben verbrannt:

7,4 cbc N bei 748,426 mm wahrem Barometerstand bei 9 ° C = 6,32 % N.

Berechnet für:		für:	
C_6H_5CO | C_6H_5CHOH	+ HCN =	C_6H_5CO | C_6H_5CO	+ HCN =
$C_{15}H_{13}NO_2$		$C_{15}H_{11}NO_2$.	
C_{15} = 179,55	= 75,28	C_{15} = 179,55	= 75,92
H_{13} = 13	= 5,45	H_{11} = 11	= 4,65
N = 14,01	= 5,87	N = 14,01	= 5,92
O_2 = 31,92	= 13,38	O_2 = 31,92	= 13,49
238,48	99,98	236,48	99,98.

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.
C = 75,90	75,67	75,51	—	—
H = 5,25	4,80	4,98	—	—
N = —	—	—	5,83	6,32.

Das Condensationsproduct bildet ein Acetylderivat, welches ich auf folgende Weise erhielt. 1 g Condensationsproduct wurde mit 10 cbc Essigsäureanhydrid erhitzt am Rückflusskühler etwa 3 Stunden lang. Nach

dem Verdünnen fällt eine weisse Substanz aus, welche in Alkohol umkrystallisirt wurde und dann Blättchen vorstellt, welche bei 132° unzersetzt schmelzen. Die Mutterlauge wurde weiter mit Wasser verdünnt; es entstand ein Niederschlag mit unbestimmtem Schmelzpunkt, welcher ein Gemisch war der oben beschriebenen Blättchen und Benzil, denn als ich das Filtrat dann wieder mit Wasser verdünnte und mit Aether ausschüttelte, erhielt ich nach dem Verdunsten des Aethers aus seiner Lösung Krystalle von Benzil, welche die bekannte Benzilreaction gaben. Es war also auch beim Kochen des Condensationsproductes mit Essigsäureanhydrid Benzil entstanden, bei einer Operation, bei welcher wohl nicht leicht eine Oxydationswirkung angenommen werden kann. Bei Wiederholung der Darstellung erhielt ich aus 4 g Condensationsproduct 4,2 g, statt der Theorie nach 4,7 g, Acetylderivat, in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 132°. — Die Acetylgruppe konnte ich aus dem Derivat unter Zurückbildung des Condensationsproductes auf zweierlei Weise entfernen. Einmal löste sich das Acetylderivat nach längerem Kochen in Natronlauge auf, beim Ansäuren fällt eine bei 205° schmelzende Substanz aus, also ist das Condensationsproduct zurück verwandelt. Dann wurden 0,8 g Acetylderivat etwa 7 Stunden mit 20 cbc Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit, welche deutlich nach Essigsäureäthylester riecht, mit Wasser versetzt und der Alkohol verdampft. Es wird mit kalter verdünnter Natronlauge ausgezogen, der Rückstand schmilzt bei 132°, ist also unverändertes Acetylderivat, während beim Ansäuren der alkalischen Lösung eine weisse Substanz ausfällt, welche bei 207° schmilzt, also zurück gebildetes Condensationsproduct vorstellt.

Die Analyse giebt Zahlen, welche mit der empirischen Formel $C_{17}H_{13}NO_3$ ganz gut übereinstimmen. Das Acetylderivat ist zusammen gesetzt aus den Componenten:

$$\begin{matrix} C_6H_5—CO \\ \quad\quad | \\ C_6H_5—CO \end{matrix} + HCN + CH_3COOH - H_2O.$$

I. 0,2404 g Substanz gaben verbrannt:
0,6429 g CO_2 = 0,175335 g C = 72,93 % C.
0,1046 g H_2O = 0,11647 g H = 4,84 % H.

II. Stickstoffbestimmung:

0,2617 g Substanz gaben verbrannt 11,2 cbc N bei 762 mm wahrem Barometerstand bei 20° C = 4,90 % N.

	Berechnet für: $C_{17}H_{13}NO_3$		Gefunden: I.	II.
C_{17}	= 203,49	= 73,09	72,93	—
H_{13}	= 13	= 4,66	4,84	—
N	= 14,01	= 5,03	—	4,90
O_3	= 47,88	= 17,19	—	—
	278,38	99,97.		

Wenn sich Cyanwasserstoff an Benzil addirt, so sollte man das Nitril der α-Oxy-α-β-diphenyl-β-Ketopropionsäure als Condensationsproduct erwarten von der Formel $C_6H_5CO—C\begin{pmatrix} OH \\ C_6H_5 \end{pmatrix}CN$. Dasselbe müsste mit rauchender Salzsäure zunächst das Amid und dann weiter die Säure ergeben. Aber das Verhalten des Condensationsproductes gegen rauchende Salzsäure ist so eigenartig, dass es gerade dieser Umstand verbietet, für das Condensationsproduct die oben aufgestellte Formel aufzustellen. Ich bespreche deshalb genauer die Einwirkungsproducte, welche rauchende Salzsäure auf das Condensationsproduct erzeugt: 1 g des Condensationsproductes wurden mit 10 cbc Salzsäure spec. Gew. 1,20 verschlossen 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich überlassen. Es trat keine Veränderung ein. Dann wurde dieselbe Menge im Rohr auf 100° 3 Stunden erhitzt, auch hier war die Substanz unverändert, bei 120—130° dagegen wirkte die Salzsäure auf dasselbe ein. Nach 4stündigem Erhitzen auf 120—130° wurde die Röhre heiss aus dem Schiessofen genommen, es war in der Röhre alles in Lösung ge-

gangen. Beim Erkalten entstanden zuerst Nadeln, dann feste weisse krystallinische Massen. Es herrschte starker Druck in der Röhre. Die Salzsäure wurde abfiltrirt, und der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Es blieb beim Verdunsten des Aethers kein nennenswerther Rückstand. Das weisse krystallinische Product löst sich beim Erwärmen in Wasser klar auf unter Hinterlassung von wenigen winzigen Flocken, welche im siedenden Wasser ölig werden. Beim Eindampfen das salzsauren Filtrates löst sich der Rückstand ebenfalls in Wasser auf. Es schied sich aus den beiden Lösungen auf Zusatz von Alkalien ein Körper ab, welcher sich in Salzsäure wieder klar auflöste. Es war also das Condensationsproduct in eine Base verwandelt worden statt der erwarteten Säure. Leider ist diese Base so leicht zersetzlich, dass ich wenig Reactionen damit anstellen konnte. Sie zersetzt sich schon im Schmelzröhrchen bei 70°. In trockenem Zustande zersetzt sie sich schon nach kurzer Zeit. Weder die Analysen ihres Chlorhydrates noch der Base selbst geben einen Anhaltspunkt, da die erhaltenen Zahlen bis zu 2 % differiren. Beim Ueberhitzen des Chlorhydrates auf dem Wasserbade erhielt ich einen Körper, welcher sich nicht mehr in Salzsäure auflöste, ich löste ihn in Alkohol und erhielt daraus feine Nadeln, welche bei 245° schmolzen und sich mit conc. Schwefelsäure roth färbten. Es war das schon bekannte Benzoïnimid entstanden. Ich hatte zufällig etwas Benzoïnimid vor Augen, welches Klinger und Standke durch Einwirkung von essigsaurem Ammonium auf Benzoïn erhalten hatten. Die Formel für Benzoïnimid wird wie folgt angenommen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C-N-C-C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \quad\;\; | \\ C_6H_5C-N-C-C_6H_5. \end{array}$$

Ich konnte das Benzoïnimid in geringen Mengen aus der Base darstellen, indem ich 0,5 g derselben mit 10 cbc

Wasser im Rohr 3 bis 4 Stunden lang auf 175 ° erhitzte. Es herrschte kein Druck in der Röhre. Es tritt beim Oeffnen derselben der Geruch nach Benzaldehyd und Ammoniak auf. Das Wasser reagirte alkalisch. Das gelbbraune Reactionsproduct wurde durch Ansäuern mit Salzsäure röthlich. Es löst sich in siedendem Alkokol. Nach kurzer Zeit scheiden sich feine weisse Nadeln von Benzoïnimid ab, welche bei 245 ° schmelzen. Die Entstehung der Base aus dem Condensationsproduct scheint mit einer complicirten Reaction verbunden zu sein. Ich habe diese Reaction nicht weiter verfolgt.

Ich habe oben gezeigt, dass das Condensationsproduct aus Benzil besteht, an welches sich Cyanwasserstoff addirt hat. Ammoniak war durch Kalilauge beim Erhitzen am Rückflusskühler entstanden, es war nun noch das andere Verseifungsproduct aus Cyanwasserstoff, die Ameisensäure, nachzuweisen. Es gelang mir dieses in folgender Weise. 0,5 g Condensationsproduct erhitzte ich mit 0,5 g Kalihydrat und 5 cbc Wasser $2^1/_2$ Stunden lang im Rohr auf 120 °. Es war beim Oeffnen der Röhre kein Druck vorhanden. Die alkalische Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Im Destillat wurde Ammoniak durch Nessler's Reagens nachgewiesen. Der Rückstand im Kolben würde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Niederschlag färbt sich mit conc. Schwefelsäure roth und ist oben schon durch seinen Schmelzpunkt als Benzilsäure nachgewiesen worden. Das saure Filtrat wurde nun der Destillation unterworfen, doch so, dass ein Uebers pritzen aus dem Destillationsgefäss unmöglich war. Das Destillat reagirte sauer und gab auf Zusatz von Silbernitrat-Lösung, wenn auch erst allmählich, einen schwarzen Silberniederschlag durch Reduction des ameisensauren Silbers.

Ich will noch zum Schlusse darauf aufmerksam machen, dass das Condensationsproduct von 1 Molekül Cyanwasserstoff an Benzil sehr beständig ist, während das

schon bekannte Benzildicyanhydrin nach der Formel $C_6H_5C<\frac{OH}{CN}(C_6H_5)\,C<\frac{OH}{CN}$ schon bei 132° in Benzil und Cyanwasserstoff zerfällt. Das oben beschriebene Condensationsproduct ist in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar.

Zum Schlusse fasse ich die Resultate meiner Arbeit kurz zusammen:

I. Mandelsäure spaltet beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 140—150° Wasser ab und bildet ein Anhydrid annähernd von der Formel $C_{32}H_{26}O_9$, ohne dass dabei Dimandelsäure gebildet wird.

II. Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Benzilsäure in der Kälte entstehen ausser einer in Wasser löslichen Sulfosäure drei Körper: Als Hauptproduct der Diphenylenglycolsäurediphenylmethylenäther mit der doppelten Molekularformel nämlich $C_{54}H_{36}O_6$, dann eine amorphe Säure von der ungefähren Formel $C_{27}H_{18}O_3$ und eine bei 256° schmelzende krystallisirende Verbindung von der Formel $C_{54}H_{34}O_6$.

III. Aus dem Diphenylenglycolsäurediphenylmethylenäther entsteht durch Kalilauge das zugehörige Kaliumsalz. Dieses sowie der Aether giebt oxydirt den Diphenylmethylendiphenylenmethylendoppeläther $(C_{26}H_{18}O_2)_x$ vom Schmelzpunkt 204—205°. Aus ihm entstehen durch Reduction nach einander folgende Körper:

1. Diphenyldiphenylenäthylenoxyd $(C_{26}H_{18}O)_x$, Schmelzpunkt 200,5 und 175°.
2. Diphenyldiphenylenäthylalkohol $(C_{26}H_{19}O_2)_x$, Schmelzpunkt 183°.
3. Diphenyldiphenylenäthan $C_{26}H_{20}$, Schmelzpunkt 202°.
4. Fluoren und Diphenylmethan.

IV. Aus der amorphen Säure entsteht durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft Diphenylmethylendiphenylenmethylendoppeläther $C_{26}H_{18}O_2$ vom Schmelzpunkt 175°. Dieser wird durch Jodwasserstoff in folgende Körper reducirt:

1. Diphenyldiphenylenäthylenoxyd $C_{26}H_{18}O$ Schmelzpunkt 152°.
2. Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ Schmelzpunkt 142° und als Spaltungsproducte Fluören und Diphenylmethan.

V. Die bei 256° schmelzende Verbindung wird durch alkoholisches Kali in Diphenyldiphenylenpropionsäure vom Schmelzpunkt 237° $(C_6H_4)_2CH—C(C_6H_5)_2COOH$ verseift; als Nebenproduct entsteht Diphenylenketon. Die Diphenylendiphenylpropionsäure geht sowohl durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sowie durch Erhitzen mit Natronkalk in Diphenyldiphenylenäthylen $(C_6H_4)_2C=C(C_6H_5)_2$ vom Schmelzpunkt 223° über, welch letzteres durch Reduction in Diphenylendiphenyläthan $C_{26}H_{20}$ vom Schmelzpunkt 216° geht. Das Aethan erhält man auch durch Reduction der Säure mit Jodwasserstoff.

VI. Beim Erhitzen des bei III beschriebenen Kaliumsalzes mit Alkohol oder Benzol entsteht eine indifferente Verbindung $C_{53}H_{36}O_3$ vom Schmelzpunkt 220–221, welche durch Oxydation in den Diphenylmethylendiphenylenmethylendoppeläther vom Schmelzpunkt 204—205° und durch Reduction in den Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ vom Schmelzpunkt 202° übergeht.

VII. Entsteht bei der Benzoindarstellung als Nebenproduct eine Verbindung $C_{15}H_{11}NO_2$, welche als Additionsproduct von Cyanwasserstoff an Benzil anzusehen ist.

Die vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Klinger im chemischen Institut der Universität in Bonn im Wintersemester 1891/92 begonnen und zu Schluss des Wintersemesters 1893/94 beendigt.

Freudig ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinen hochgeehrten Lehrern, Herrn Geh. Regierungsrath Prof. Dr. Aug. Kekulé, Herrn Prof. Dr. R. Anschütz, ganz besonders aber Herrn Prof. Dr. H. Klinger für die freundliche Unterstützung und Leitung meiner Studien sowie für das meiner Arbeit entgegengebrachte rege Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.